

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-214752

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月7日

G 03 C 7/32
7/42

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全55頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法

⑯ 特 願 昭62-49081

⑰ 出 願 昭62(1987)3月4日

⑱ 発 明 者 坂 上 恵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑲ 発 明 者 市 嶋 靖 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

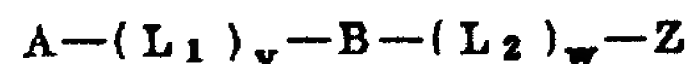
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料及
びその処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲ
ン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料
において、下記一般式(I)で表わされる漂白促
進剤放出型カプラーを含有することを特徴とする
ハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

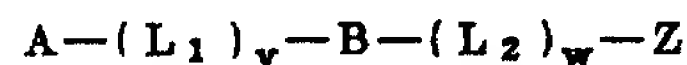


式中、Aは現像主薬酸化体との反応により、
(L₁)_v-B-(L₂)_w-Z との結合が開裂する基を
表わし、L₁はAより開裂後B-(L₂)_w-Z との
結合が開裂する基を表わし、BはA+(L₁)_vより
開裂した後、現像主薬酸化体と反応して(L₂)_w-Z
との結合が開裂する基を表わし、L₂はBより開
裂した後Zとの結合が開裂する基を表わし、Zは
A-(L₁)_v-B-(L₂)_wより開裂後、漂白促進作
用を示す基を表わす。vおよびwは0または1を

表わす。

(2) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲ
ン化銀乳剤層を有し、下記一般式(I)で表わさ
れる漂白促進剤放出型カプラーを含有するハロゲ
ン化銀写真感光材料を発色現像後、水洗すること
なしに漂白定着浴中で処理することを特徴とする
ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

一般式(I)



式中、Aは現像主薬酸化体との反応により、
(L₁)_v-B-(L₂)_w-Z との結合が開裂する基を
表わし、L₁はAより開裂後B-(L₂)_w-Z との
結合が開裂する基を表わし、BはA+(L₁)_vより
開裂した後、現像主薬酸化体と反応して(L₂)_w-Z
との結合が開裂する基を表わし、L₂はBより開
裂した後Zとの結合が開裂する基を表わし、Zは
A-(L₁)_v-B-(L₂)_wより開裂後、漂白促進作
用を示す基を表わす。vおよびwは0または1を
表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、漂白促進剤放出型カプラーを含むハロゲン化銀写真感光材料に関する。

(従来の技術)

漂白工程を含む方法によつて色素像を形成するのに有用な写真材料は公知でありかつ市場で使われている。このような材料および方法は、例えばザ・テオリー・オブ・ザ・フोटोगラフイック・プロセス (The Theory of the Photographic Process)、第4版、T.H. James 編集、462~463頁および335~361頁に記載されている。このような写真材料に漂白促進剤放出型カプラーを使用することは、Research Disclosure、1973年、Item 61/449および特開昭61-201247号に記載されている。

しかしながら、これらの漂白促進剤放出カプラーの離脱基である漂白促進剤は、現像液が未使用の状態ではある程度の効果を有するが、現像液等が漂白液、漂白定着液にもちこまれた通常のラン

ニング状態では漂白促進効果がかなり劣化することを見出した。

この現象は以下のように考えられる。

現像液中で漂白促進剤離脱カプラーから離脱された漂白剤は、現像銀に吸着する。この場合の活性種はチオール又はジスルフィド体といえることができるが、いずれか特定することはむずかしい。がチオールは空気酸化等によつてジスルフィドを生成する(特にアルカリ溶液中で速い)ことが知られており(日本化学会編“新実験化学講座 第14巻”p.733、丸善(1978))、現像処理中にはジスルフィドになつていないかと推察される。

さて、生成した脱銀促進剤であるチオール又はジスルフィドは現像液中に存在する亜硫酸イオンによつて攻撃を受けチオールスルフォネートを生成することが知られている(L.C. Schorroeter “Sulfur Dioxide”、p.45、Pergamon Press (1966)に記載がある)。よつて、前述のようにランニング状態において漂

白促進効果が劣化することは現像液から漂白液に持ちこまれた亜硫酸イオンによつてチオール、もしくはジスルフィドがチオールスルフォネートイオンになり、現像銀への吸着力をうしなつてしまうことに原因があると考えられる。

よつて、これら公知の漂白促進剤放出カプラーは実際のランニング状態での漂白促進効果が不十分であり、更に改良が望まれていた。

又、カップリング位置にチオエーテル基を有するカプラーは、例えば米国特許第3,227,554号、同4,293,691号に記載されている。これらのカプラーはいわゆるDIRカプラー、2当量カプラーとしては有用であるが、漂白促進効果としては不十分であり、むしろ悪化させるものもあつた。

(発明が解決しようとする問題点)

従つて本発明の目的は、

第1にランニング状態においても漂白促進効果が劣化しない新規な漂白促進剤離脱カプラーを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的は、

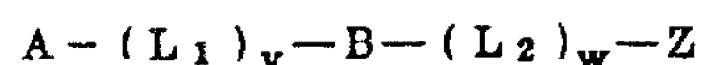
- (1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、

および

- (2) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式(I)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を、発色現像後、水洗することなしに漂白定着浴中で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

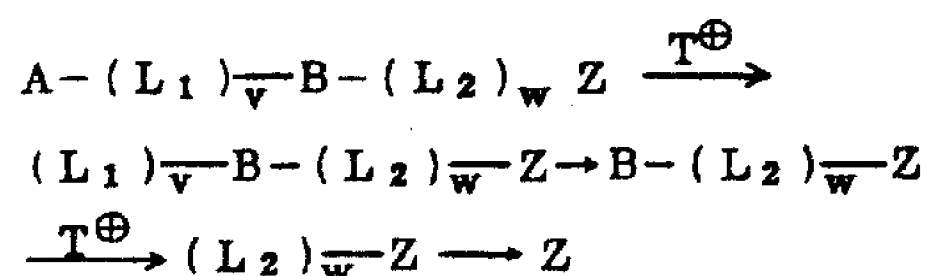
によつて達成された。

一般式 (I)



式中、Aは現像主薬酸化体との反応により、 $(L_1)_v-B-(L_2)_w-Z$ との結合が開裂する基を表わし、 L_1 はAより開裂後 $B-(L_2)_w-Z$ との結合が開裂する基を表わし、Bは $A+(L_1)_v$ より開裂した後、現像主薬酸化体と反応して $(L_2)_w-Z$ との結合が開裂する基を表わし、 L_2 はBより開裂した後Zとの結合が開裂する基を表わし、Zは $A-(L_1)_v-B-(L_2)_w$ より開裂後漂白促進作用を示す基を表わす。 v および w は0または1を表わす。

一般式 (I) で表わされる化合物が現像時にZを放出する反応過程は下記の反応式によつて表わされる。



式中、A、 L_1 、B、 L_2 、Z、 v および w は

プラー残基（例えば γ -ピラゾロン型、ピラゾロイミダゾール型、ピラゾロトリアゾール型などのカプラー残基）、シアンカプラー残基（例えばフェノール型、ナフトール型などのカプラー残基）、および無呈色カプラー残基（例えばインダノン型、アセトフェノン型などのカプラー残基）が挙げられる。また、米国特許第4,315,070号、同4,183,752号、同3,961,959号または同4,171,223号に記載のヘテロ環型のカプラー残基であつてもよい。

一般式 (I) においてAがカプラー残基を表わすときAの好ましい例は下記一般式 (Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)、(Cp-9) または (Cp-10) で表わされるカプラー残基であるときである。これらのカプラーはカップリング速度が大きく好ましい。

一般式 (I) において説明したのと同じ意味を表わし、 T^\oplus は現像主薬酸化体を表わす。

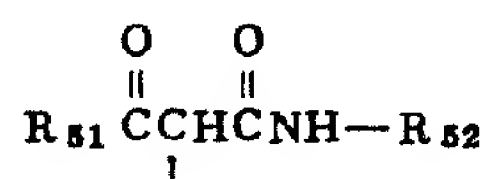
上記反応式において、 $B-(L_2)_w-Z$ より $(L_2)_w-Z$ を生成する反応が本発明の優れた効果の特徴づける。すなわちこの反応は T^\oplus と $B-(L_2)_w-Z$ との二次反応である。つまりその反応速度はおのものの濃度に依存する。したがつて T^\oplus が多量に発生しているところでは $B-(L_2)_w-Z$ は $(L_2)_w-Z$ をただちに生成する。それと対照的に T^\oplus が少量しか発生していないところでは $B-(L_2)_w-Z$ は $(L_2)_w-Z$ を遅く生成する。このような反応過程が上記反応過程と相まつてZの作用を効果的に発現する。

次に一般式 (I) で示される化合物について詳しく説明する。

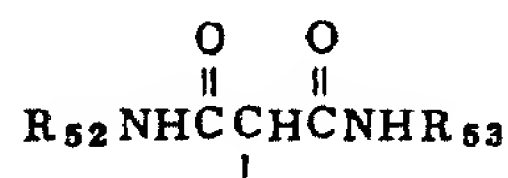
一般式 (I) においてAは詳しくはカプラー残基または酸化還元基を表わす。

Aがカプラー残基を表わすとき公知のものが利用できる。例えばイエローカプラー残基（例えば開鎖ケトメチレン型カプラー残基）、マゼンタカ

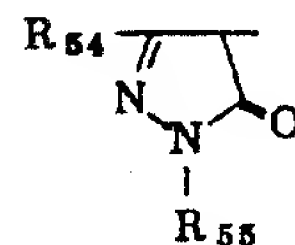
一般式 (Cp-1)



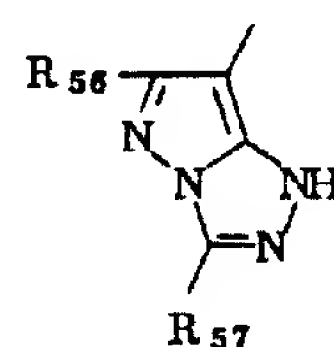
一般式 (Cp-2)



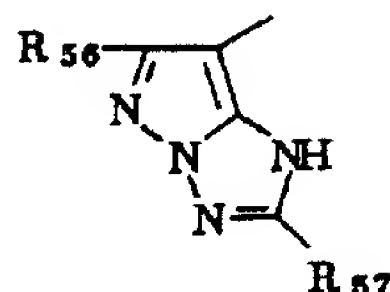
一般式 (Cp-3)



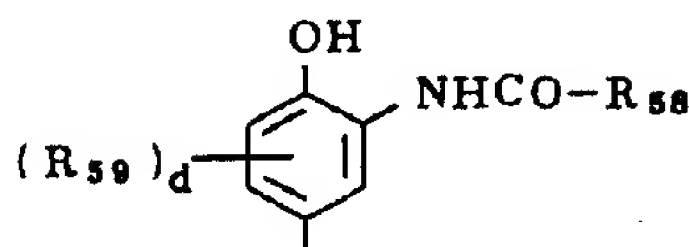
一般式 (Cp-4)



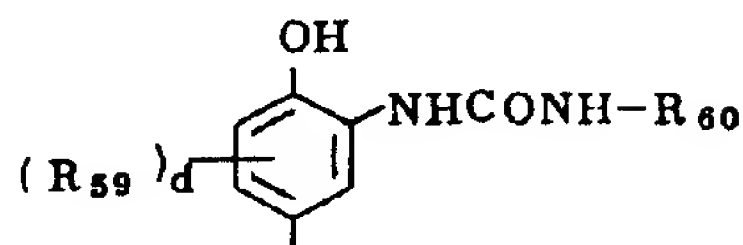
一般式 (Cp-5)



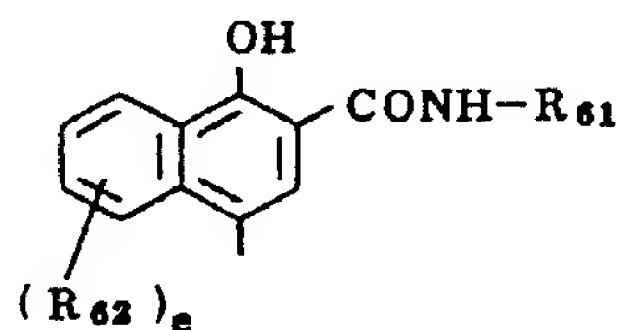
一般式 (Cp-6)



一般式 (Cp-7)



一般式 (Cp-8)



説明する。以下で R_{41} は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 R_{42} は芳香族基または複素環基を表わし、 R_{43} 、 R_{44} および R_{45} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。

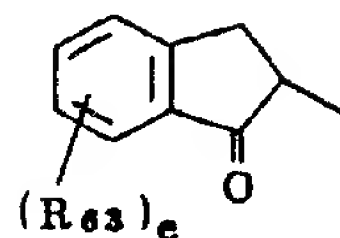
R_{51} は R_{41} と同じ意味を表わす。 R_{52} および R_{53} は各々 R_{42} と同じ意味を表わす。 R_{54} は R_{41} と同じ意味の基、 $R_{41}CON-$ 基、 $R_{41}N-$ 基、 $R_{41}SO_2N-$ 基、 $R_{41}S-$ 基、 $R_{43}O-$ 基、 $R_{45}NCON-$ 基、 $R_{41}OOC-$ 基、 $R_{44}NCO-$ 基または $N\equiv C-$ 基を表わす。 R_{55} は R_{41} と同じ意味を表わす。 R_{56} および R_{57} は各々 R_{43} 基と同じ意味の基、 $R_{41}S-$ 基、 $R_{43}O-$ 基、 $R_{41}CON-$ 基、 $R_{41}N-$ 基、 $R_{43}NCON-$ 基、または $R_{41}SO_2N-$ 基を表わす。 R_{58} は R_{41} と同じ意味の

基を表わす。 R_{59} は R_{41} と同じ意味の基、 $R_{41}CON-$ 基、 $R_{41}OCON-$ 基、 $R_{41}SO_2N-$ 基、 $R_{43}NCON-$ 基、 $R_{43}NSO_2N-$ 基、 $R_{41}O-$ 基、 $R_{41}S-$ 基、ハロゲン原子または $R_{41}N-$ 基を表わす。 d は0ないし3を表わす。 d が複数のとき複数個の R_{59} は同じ置換基または異なる置換基を表わす。またそれぞれの R_{59} が2価基となつて連結し、環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するための2価基の例としては

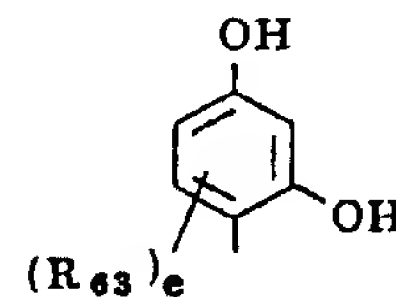
(R_{41}) $_f$ 基または (R_{41}) $_g$ 基が挙げられる。ここで f

基、 $R_{41}N-$ 基、 $R_{43}NCON-$ 基、または $R_{41}SO_2N-$ 基を表わす。 R_{58} は R_{41} と同じ意味の

一般式 (Cp-9)



一般式 (Cp-10)



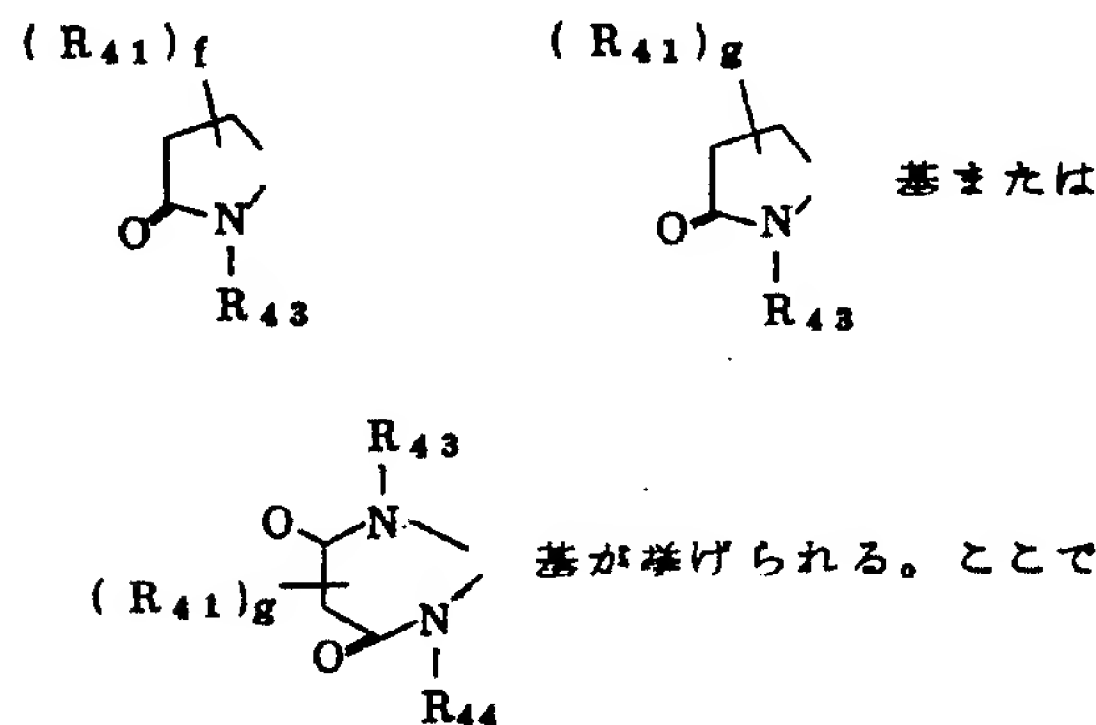
上式においてカップリング位より派生している自由結合手は、カップリング離脱基の結合位置を表わす。

上式において、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{59} 、 R_{60} 、 R_{61} 、 R_{62} または R_{63} が耐拡散基を含む場合、それは炭素数の総数が8ないし40、好ましくは10ないし30になるように選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は15以下が好ましい。ビス型、テロマー型またはポリマー型のカプラーの場合には上記の置換基のいずれかが二価基を表わし、繰り返し単位などを連結する。この場合には炭素数の範囲は規定外であつてもよい。

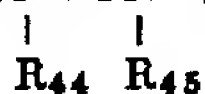
以下に $R_{51}\sim R_{63}$ 、 d および e について詳しく

基を表わす。 R_{59} は R_{41} と同じ意味の基、

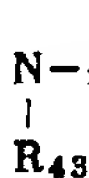
$R_{41}CON-$ 基、 $R_{41}OCON-$ 基、 $R_{41}SO_2N-$ 基、 $R_{43}NCON-$ 基、 $R_{43}NSO_2N-$ 基、 $R_{41}O-$ 基、 $R_{41}S-$ 基、ハロゲン原子または $R_{41}N-$ 基を表わす。 d は0ないし3を表わす。 d が複数のとき複数個の R_{59} は同じ置換基または異なる置換基を表わす。またそれぞれの R_{59} が2価基となつて連結し、環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するための2価基の例としては



は0ないし4の整数、gは0ないし2の整数、を各々表わす。R₆₀はR₄₁と同じ意味の基を表わす。R₆₁はR₄₁と同じ意味の基を表わす。R₆₂はR₄₁と同じ意味の基、R₄₁CONH-基、R₄₁OCNH-基、R₄₁SO₂NH-基、R₄₃NCON-基、



R₄₃NSO₂N-基、R₄₃O-基、R₄₁S-基、ハロゲン原子またはR₄₁N-基を表わす。R₆₃はR₄₁と



同じ意味の基、R₄₃CON-基、R₄₃NCO-基、



R₄₁SO₂N-基、R₄₃NSO₂-基、R₄₁SO₂-基、



R₄₃OCO-基、R₄₃O-SO₂-基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基またはR₄₃CO-基を表わす。

eは0ないし4の整数を表わす。複数のR₆₂またはR₆₃があるとき各々同じものまたは異なるものを表わす。

上記において脂肪族基とは炭素数1〜32、好

ジニル基、ノ-イミダゾリル基、ノ-インドリル基、フタルイミド基、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル基、ベンゾオキサゾール-2-イル基、2-キノリン基、2, 4-ジオキソノ-1, 3-イミダゾリジン-5-イル基、2, 4-ジオキソノ-1, 3-イミダゾリジン-3-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基、1, 2, 4-トリアゾール-2-イル基またはノ-ピラゾリル基が挙げられる。

前記脂肪族炭化水素基、芳香族基および複素環基が置換基を有するとき代表的な置換基としては、ハロゲン原子、R₄₇O-基、R₄₆S-基、

R₄₇CON-基、R₄₇NCO-基、R₄₆OCN-基、



R₄₆SO₂N-基、R₄₇NSO₂-基、R₄₆SO₂-基、



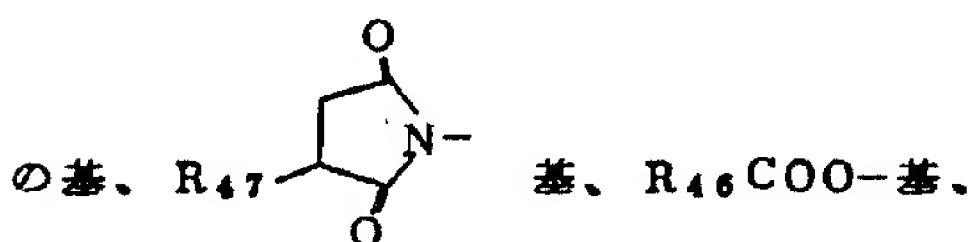
R₄₇OCO-基、R₄₇NCON-基、R₄₆と同じ意味



ましくは1〜22の飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基である。代表的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、(i)-ブチル基、(i)-ブチル基、(i)-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、またはオクタデシル基が挙げられる。

芳香族基とは炭素数6〜20、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基である。

複素環基とは炭素数1〜20、好ましくは1〜7の、複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし7員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チエニル基、2-フリル基、2-イミダゾリル基、ピラジニル基、2-ピリミ



R₄₇OSO₂-基、シアノ基またはニトロ基が挙げられる。ここでR₄₆は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、R₄₇、R₄₈およびR₄₉は各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。脂肪族基、芳香族基または複素環基の意味は前に定義したのと同じ意味である。

次にR₅₁〜R₆₃、dおよびeの好ましい範囲について説明する。

R₅₁は脂肪族基または芳香族基が好ましい。

R₅₂、R₅₃およびR₅₅は芳香族基が好ましい。

R₅₄はR₄₁CONH-基、またはR₄₁-N-基が好ま



しい。R₅₆およびR₅₇は脂肪族基、R₄₁O-基、またはR₄₁S-基が好ましい。R₅₈は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(C_p-6)においてR₅₉はクロール原子、脂肪族基または

R_{41} CONH-基が好ましい。dは/または2が好ましい。 R_{60} は芳香族基が好ましい。一般式(Cp-7)において R_{59} は R_{41} CONH-基が好ましい。一般式(Cp-7)においてdは/が好ましい。 R_{61} は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-8)においてeは0または/が好ましい。 R_{62} としては R_{41} OCNH-基、 R_{41} CONH-基、または R_{41} SO₂NH-基が好ましくこれらの置換位置はナフトール環の5位が好ましい。一般式(Cp-9)において R_{63} としては R_{41} CONH-基、 R_{41} SO₂NH-基、 R_{41} NSO₂-

$$\begin{array}{c} | \\ R_{43} \end{array}$$
 基、 R_{41} SO₂-基、 R_{41} NCO-基、ニトロ基またはシアノ基が好ましい。

一般式(Cp-10)において R_{63} は R_{43} NCO-

$$\begin{array}{c} | \\ R_{44} \end{array}$$
 基、 R_{43} OCO-基または R_{43} CO-基が好ましい。
 次に $R_{51} \sim R_{63}$ の代表的な例について説明する。
 R_{51} としては(i)-ブチル基、4-メトキシフェ

R_{54} としては3-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド基、3-(4-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、5-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシアセトアミド)ベンズアミド基、2-クロロ-5-ドデセニルスクシニミドアニリノ基、2-クロロ-5-(2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)テトラデカンアミド)アニリノ基、2,2-ジメチルプロペンイミド基、2-(3-ペンタデシルフェノキシ)ブタンアミド基、ピロリジノ基またはN,N-ジブチルアミノ基が挙げられる。 R_{55} としては、2,4,6-トリクロロフェニル基、2-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,6-ジクロロ-4-メトキシフェニル基、4-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブタンアミド)フェニル基または2,6-ジクロロ-4-メタンスルホンフェニル基が好ましい例である。

ニル基、フェニル基、3-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブタンアミド)フェニル基、4-オクタデシルオキシフェニル基またはメチル基が挙げられる。 R_{52} および R_{53} としては2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、2-クロロ-5-ヘキサデシルスルホンアミドフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(4-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブタンアミド)フェニル基、2-クロロ-5-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブタンアミド)フェニル基、2-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルフェニル基、2-クロロ-5-(1-エトキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル基、2-ピリジル基、2-クロロ-5-オクチルオキシカルボニルフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2-クロロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル基、2-クロロフェニル基または2-エトキシフェニル基が挙げられる。

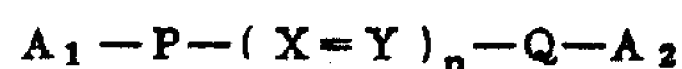
R_{56} としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、3-フェニルウレイド基、3-ブチルウレイド基、または3-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)プロピル基が挙げられる。 R_{57} としては3-(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)プロピル基、3-[4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]テトラデカンアミド)フェニル]プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、メチル基、1-メチル-2-(2-オクチルオキシ-5-[2-オクチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド]フェニルスルホンアミド)エチル基、3-[4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホンアミド)フェニル]プロピル基、1,1-ジメチル-2-(2-オクチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)エチル基、またはドデシルチオ基が挙げられる。 R_{58} としては2-クロロフェニル基、ペ

ンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノ-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル基、3-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル基、2, 4-ジ-*tert*-アミルメチル基、またはフリル基が挙げられる。R₅₉としてはクロル原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、2-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、2-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ヘキサソアミド基、2-(2, 4-ジ-*tert*-オクタフルフェノキシ)オクタソアミド基、2-(2-クロロフェノキシ)テトラデカンアミド基、2, 2-ジメチルプロパンアミド基、2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}テトラデカンアミド基、または2-(2-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアミド)フェノキシ}ブタンアミド基が挙げられる。R₆₀としては4-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、4-ブチルスルホニルフェニル基、4-プロピルスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニル

-アミルフェノキシアセトアミド基、2-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、ヘキサデシルスルホソアミド基、N-メチル-N-オクタデシルスルファモイル基、N, N-ジオクタデシルスルファモイル基、ドデシルオキシカルボニル基、クロール原子、フッ素原子、ニトロ基、シアノ基、N-3-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピルスルファモイル基、メタンスルホニル基、N-{4-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル}カルバモイル基またはヘキサデシルスルホニル基が挙げられる。

一般式(I)においてAが酸化還元基を表わすとき、詳しくは下記一般式(II)で表わされるものである。

一般式(II)



式中、PおよびQはそれぞれ独立に酸素原子または置換もしくは無置換のイミノ基を表わし、n個のXおよびYの少なくとも1個は
 $-(L_1)_V-B(L_2)_W-Z$ を置換基として有するメチ

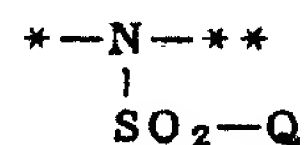
フェニル基、4-N, N-ジエチルスルファモイルフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基または3-メトキシカルボニルフェニル基が挙げられる。R₆₁としてはドデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキシル基、ブチル基、3-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル基、4-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル基、3-ドデシルオキシプロピル基、2-テトラデシルオキシフェニル基、1-ブチル基、2-(2-ヘキシルデシルオキシ)フェニル基、2-メトキシ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、2-ブトキシフェニル基または1-ナフチル基が挙げられる。R₆₂としてはイソブチルオキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、メタンスルホソアミド基、ブタンスルホソアミド基、4-メチルベンゼンスルホソアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、3-フェニルウレイド基、ブトキシカルボニルアミノ基、またはアセトアミド基が挙げられる。R₆₃としては2, 4-ジ-*tert*

ン基を表わし、その他のXおよびYは置換もしくは無置換のメチン基または窒素原子を表わし、nは1ないし3の整数を表わし(n個のX、n個のYは同じものもしくは異なるものを表わす)、A₁およびA₂はおのおの酸素原子またはアルカリにより除去されうる基を表わす。ここでP、X、Y、Q、A₁およびA₂のいずれか2つの置換基が2価基となつて連結し環状構造を形成する場合も包含される。例えば(X=Y)_nがベンゼン環、ピリジン環などを形成する場合である。

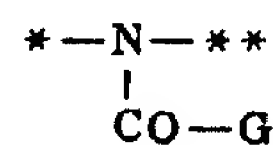
PおよびQが置換または無置換のイミノ基を表わすとき、好ましくはスルホニル基またはアシル基で置換されたイミノ基であるときである。

このときPおよびQは下記のように表わされる。

一般式(N-1)



一般式(N-2)



ここに*印はA₁またはA₂と結合する位置を表わし、**印は-(X=Y)_nの自由結合手の一方

と結合する位置を表わす。

式中、Gで表わされる基は炭素数1~32、好ましくは1~22の直鎖または分岐、鎖状または環状、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、ベンジル基、フェノキシブチル基、イソプロピル基など）、炭素数6~10の置換または無置換の芳香族基（例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、4-ドデシルオキシフェニル基など）、またはヘテロ原子として窒素原子、イオウ原子もしくは酸素原子より選ばれる4員ないし7員環の複素環基（例えば2-ピリジル基、1-フエニル-4-イミダゾリル基、2-フリル基、ベンゾチエニル基など）が好ましい例である。

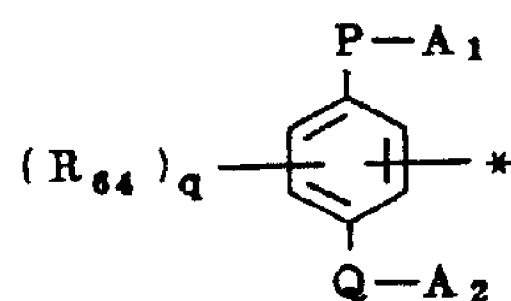
一般式(II)においてPおよびQは好ましくはそれぞれ独立に酸素原子または一般式(N-1)で表わされる基である。

A₁ および A₂ がアルカリにより除去されうる基（以下、プレカーサー基という）を表わすとき、好ましくはアシル基、アルコキシカルボニル基、

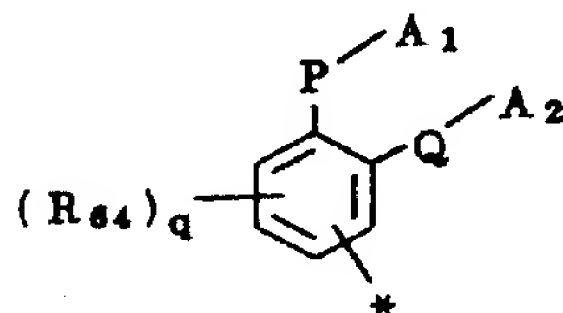
を有するメチン基である場合を除いて他のXおよびYが置換もしくは無置換のメチン基であるときである。

一般式(II)で表わされる基のなかで特に好ましいものは下記一般式(III)または(IV)で表わされる。

一般式(III)



一般式(IV)



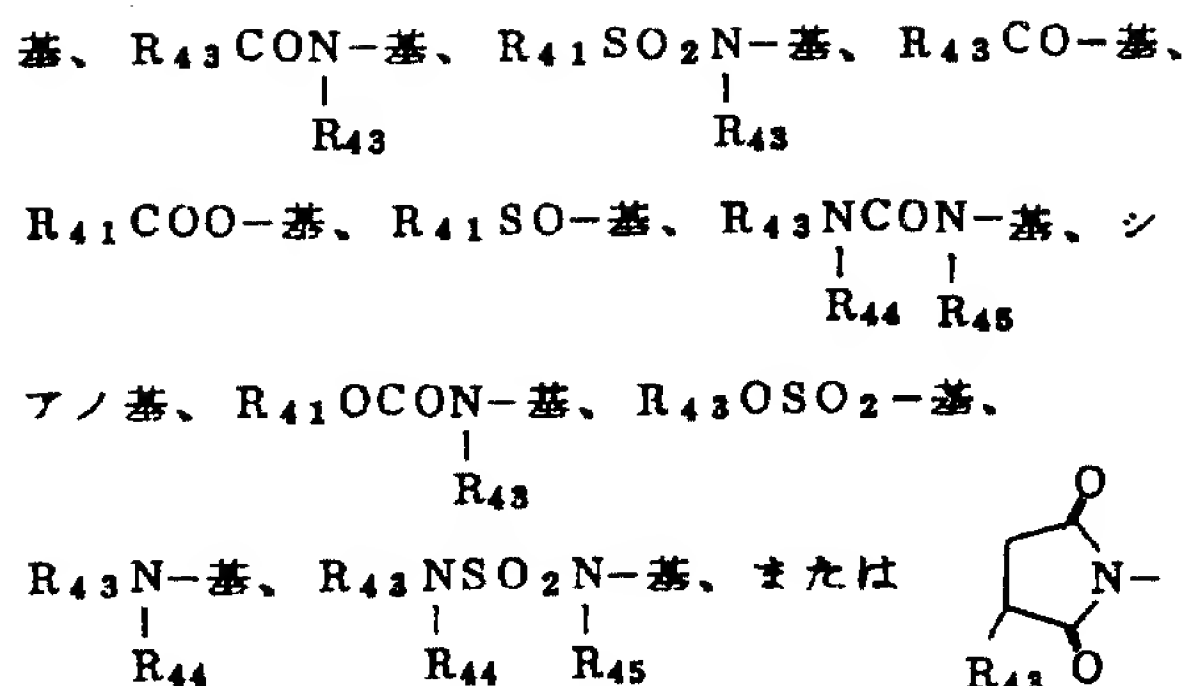
式中、*印は(L₁)_vB(L₂)_wZの結合する位置を表わし、P、Q、A₁ および A₂ は一般式(II)において説明したのと同じ意味を表わし、

アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミドイル基、オキサゾリル基、スルホニル基などの加水分解されうる基、米国特許第4,009,029号に記載の逆マイケル反応を利用した型のプレカーサー基、米国特許第4,310,612号に記載の環開裂反応の後発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のプレカーサー基、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号もしくは同3,993,661号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しそれにより開裂反応を起こさせるプレカーサー基、米国特許4,335,200号に記載の環開裂後反応したアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせるプレカーサー基または米国特許4,363,865号、同4,410,618号に記載のイミドメチル基を利用したプレカーサー基が挙げられる。

一般式(II)において好ましくはPが酸素原子を表わし、A₂が水素原子を表わすときである。

一般式(II)においてさらに好ましくは、XおよびYが、置換基として-(L₁)_vB-(L₂)_wZ

R₆₄は置換基を表わし、qは0、1ないし3の整数を表わす。qが2以上のとき2つ以上のR₆₄は同じでも異なつていてもよく、また2つのR₆₄が隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ2個基となつて連結し環状構造を表わす場合も包含する。そのときはベンゼン縮合環となり例えばナフタレン類、ベンゾノルボルネン類、クロマン類、インドール類、ベンゾチオフェン類、キノリン類、ベンゾフラン類、2,3-ジヒドロベンゾフラン類、インデン類、またはインデン類などの環構造となり、これらはさらに1個以上の置換基を有してもよい。これらの縮合環に置換基を有するときの好ましい置換基の例、およびR₆₄が縮合環を形成していないときのR₆₄の好ましい例は以下に挙げるものである。すなわち、R₄₁基、ハロゲン原子、R₄₃O-基、R₄₃S-基、R₄₃NCO-
|
R₄₄
基、R₄₃OOC-基、R₄₁SO₂-基、R₄₃NSO₂-
|
R₄₄

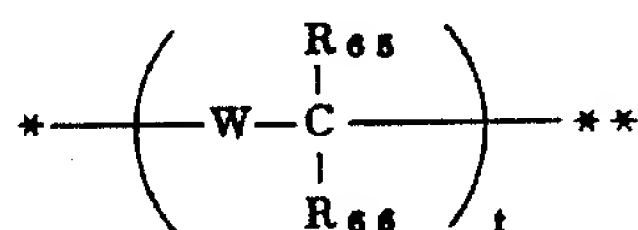


基が挙げられる。

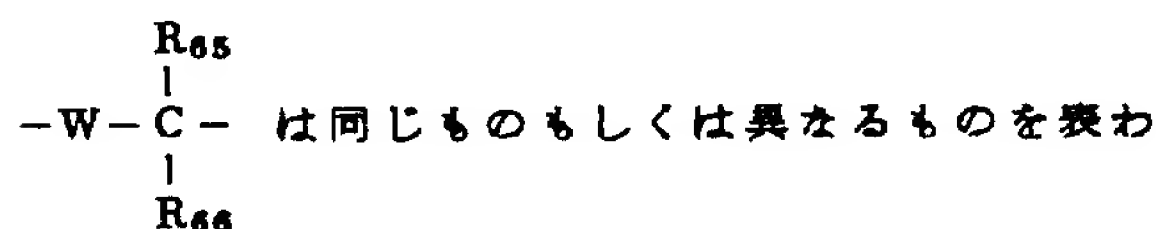
ここで R_{41} 、 R_{43} 、 R_{44} および R_{45} は前に説明したのと同じ意味である。 R_{64} の代表的な例としては以下の例が挙げられる。すなわち、メチル基、エチル基、 t -ブチル基、メトキシ基、メチルチオ基、ドデシルチオ基、 γ -(2,4-ジ- t -アミルフエノキシ)プロピルチオ基、 N - γ -(2,4-ジ- t -アミルフエノキシ)プロピルカルバモイル基、 N -メチル- N -オクタデシルカルバモイル基、メトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、プロピルカルバモイル

昭60-249/48号および同60-249/49号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ここに*印は一般式(II)において左側に結合する位置を表わし、**印は一般式(II)において右側に結合する位置を表わす。

一般式(T-1)

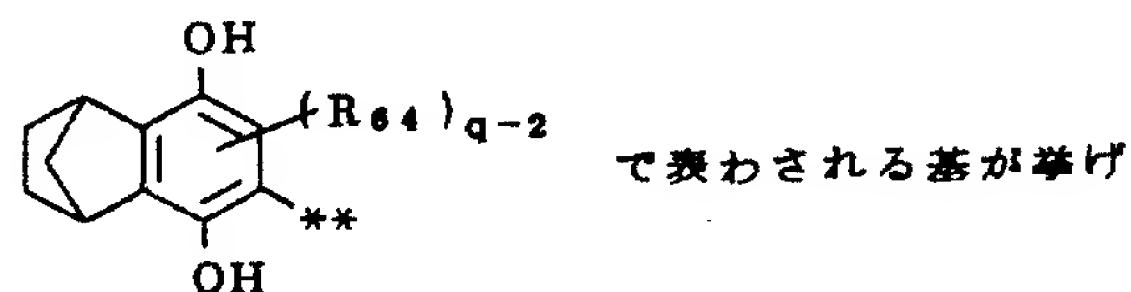


式中、 W は酸素原子、イオウ原子または $-N-$ 基を表わし、 R_{65} および R_{66} は水素原子または置換基を表わし、 R_{67} は置換基を表わし、 t は1または2を表わす。 t が2のとき、2つの



R_{65} および R_{66} が置換基を表わすときおよび R_{67} の代表的な例は各々 R_{69} 基、 $R_{69}CO$ -基、

基、ヒドロキシル基または N 、 N -ジオクチルカルバモイル基が挙げられる。2つの R_{64} が環構造を形成する例としては



られる。

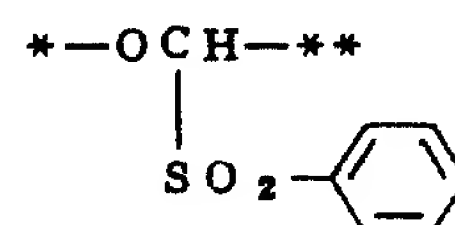
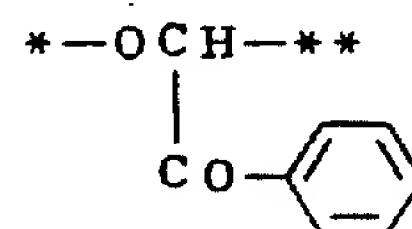
一般式(III)および(N)において、 P および Q は好ましくは酸素原子を表わす。

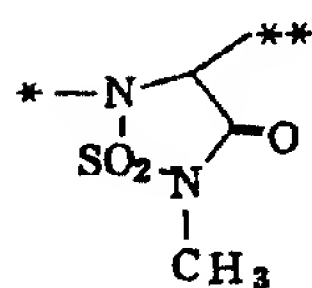
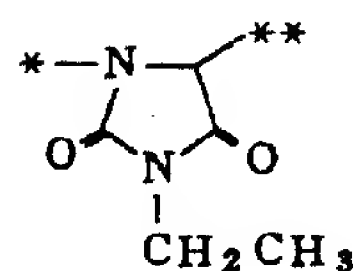
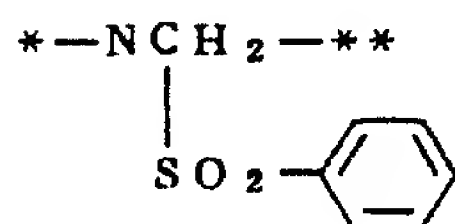
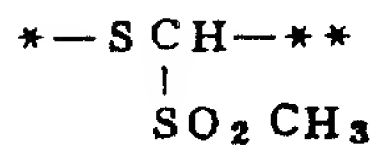
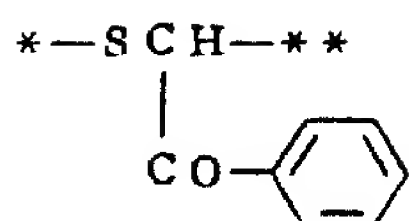
一般式(III)および(N)において A_1 および A_2 は好ましくは水素原子を表わす。

一般式(I)において L_1 および L_2 で表わされる基は本発明においては用いても用いなくてもよい。用いない方が好ましいが、目的に応じて適宜選択される。 L_1 および L_2 で表わされる基を用いるときには以下の公知の連結基などが挙げられる。

(1) ヘミアセタールの開裂反応を利用する基
 例えば米国特許第4,146,396号、特開

$R_{69}SO_2$ -基、 $R_{69}NCO$ -基、または $R_{69}NSO_2$ -基が挙げられる。ここで R_{69} は前に説明した R_{41} と同じ意味の基であり、 R_{70} は R_{43} と同じ意味の基である。 R_{65} 、 R_{66} および R_{67} の各々は2価基を表わし、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式(T-1)で表わされる基の具体的例としては以下のような基が挙げられる。





(2) 分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基

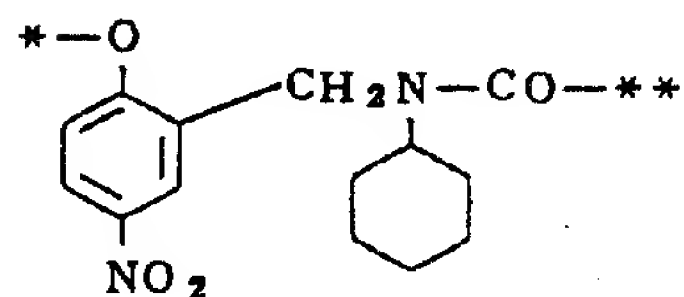
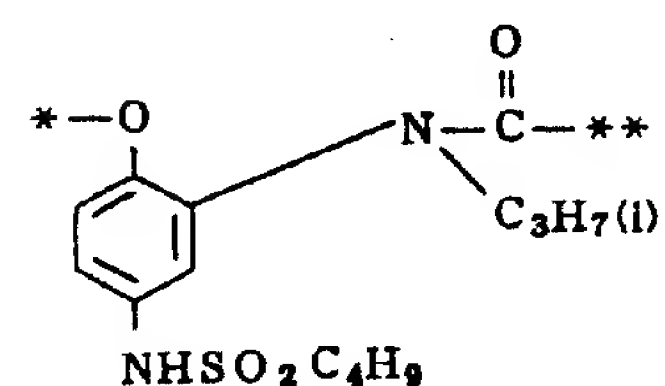
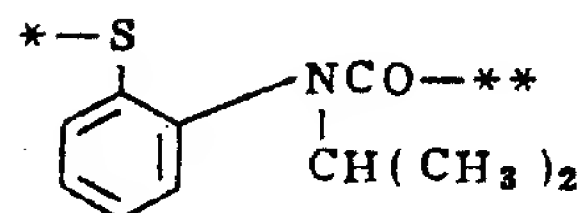
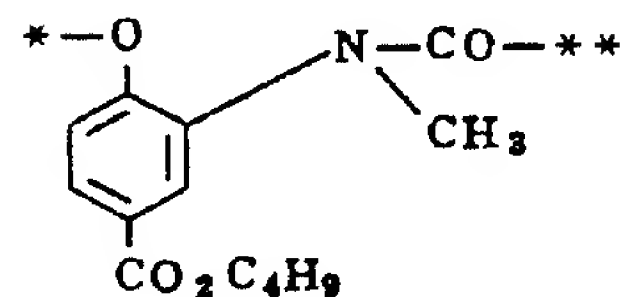
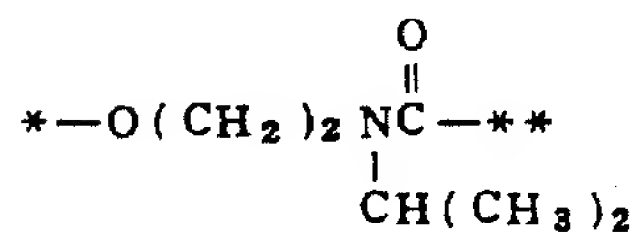
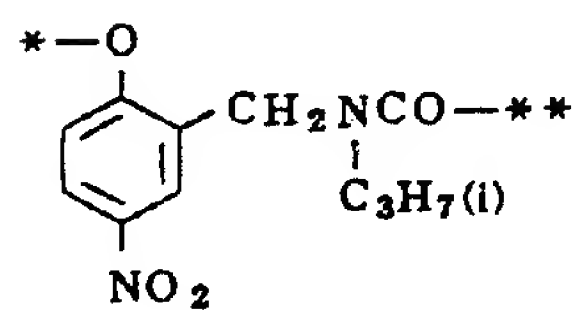
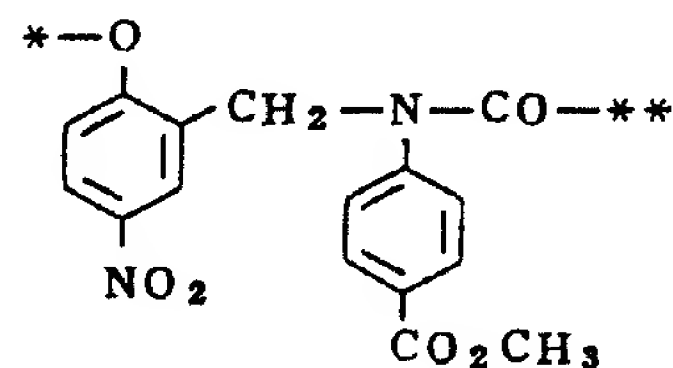
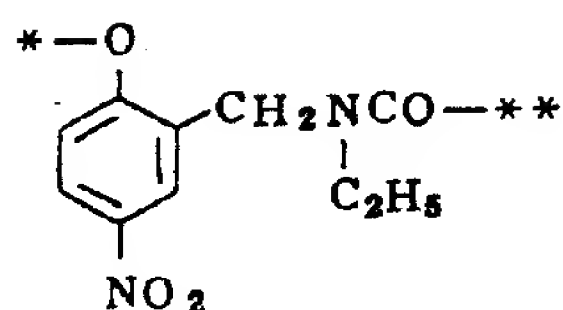
例えば米国特許第4, 248, 962号に記載のあるタイミング基が挙げられる。下記一般式で表わすことができる。

一般式 (T-2)



式中、*印は一般式 (II) において左側に結合する位置を表わし、**印は一般式 (II) において右側に結合する位置を表わし、Nu は求核基を表わし、酸素原子またはイオウ原子が求核種の例であり、E は求電子基を表わし、Nu より求核攻撃を受けて**印との結合を開裂できる基であり、Link は Nu と E とが分子内求核置換反応することができるように立体的に関係づける連結基を表わす。

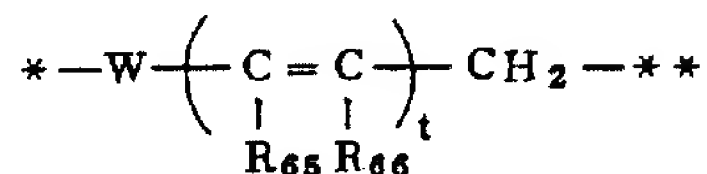
一般式 (T-2) で表わされる基の具体例としては例えば以下のものである。



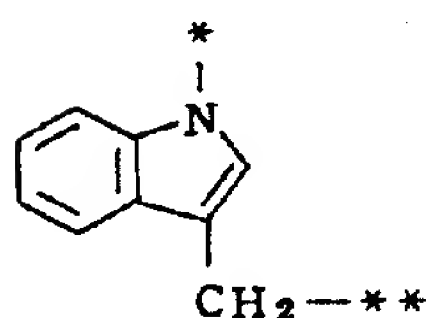
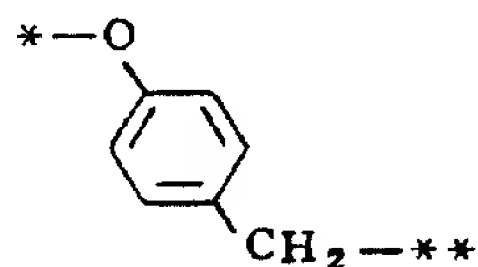
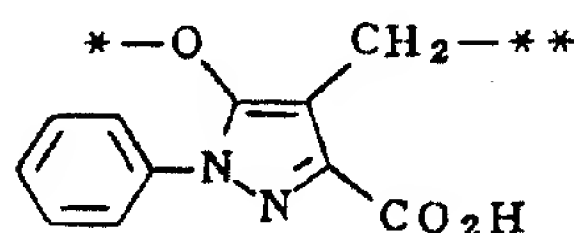
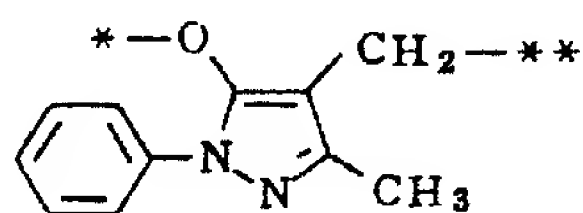
(3) 共役系に沿った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4,409,323号または同4,421,845号に記載があり、下記一般式で表わされる基である。

一般式 (T-3)



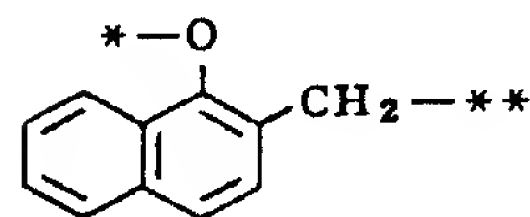
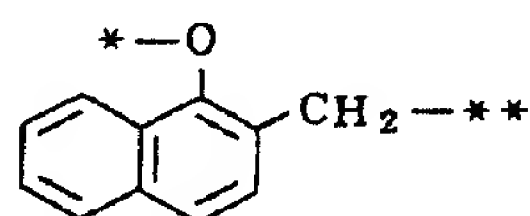
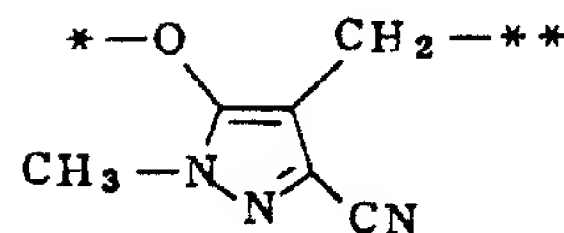
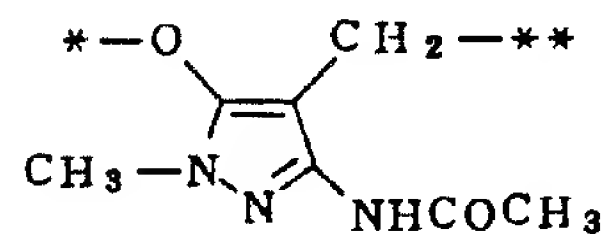
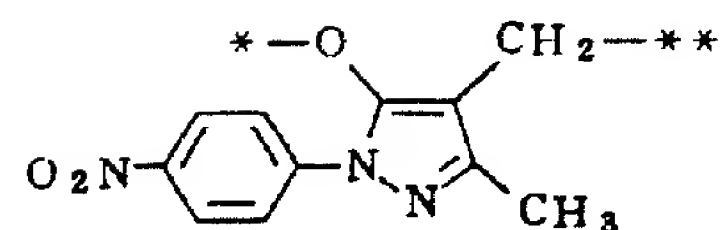
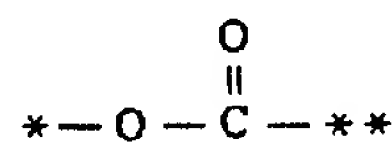
式中、*位、**印、W、R₆₅、R₆₆およびtは(T-1)について説明したのと同じ意味を表わす。具体的には以下のような基が挙げられる。



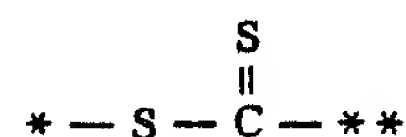
(4) エステルの加水分解による開裂反応を利用する基

例えば西独公開特許第2,626,315号に記載のある連結基であり以下の基が挙げられる。式中*印および**印は一般式(T-1)について説明したのと同じ意味である。

一般式 (T-4)



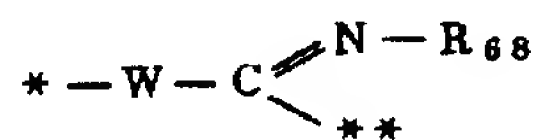
一般式 (T-5)



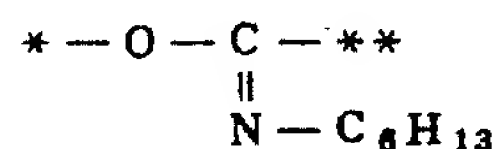
(5) イミノケタールの開裂反応を利用する基

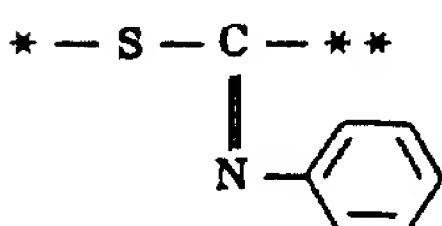
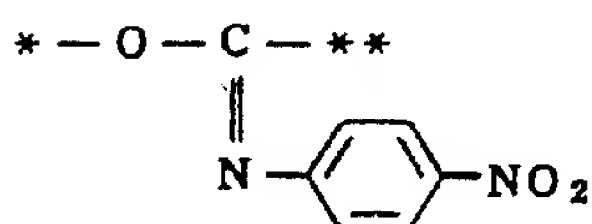
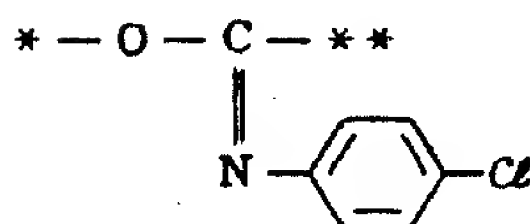
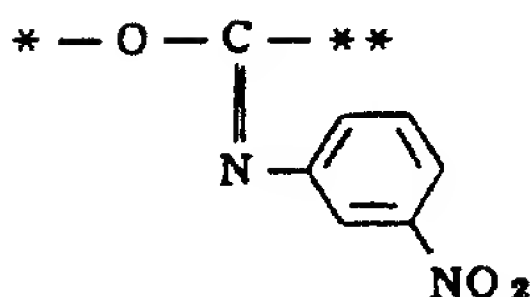
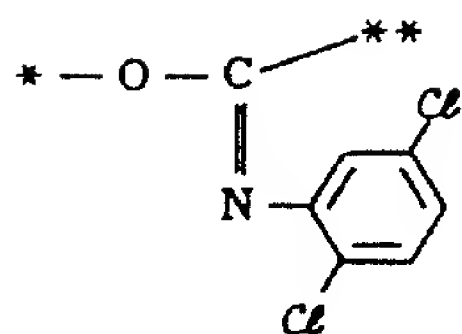
例えば米国特許第4,546,073号に記載のある連結基であり、以下の一般式で表わされる基である。

一般式 (T-6)



式中、*印、**印およびWは一般式(T-1)において説明したのと同じ意味であり、R₆₈はR₆₇と同じ意味を表わす。一般式(T-6)で表わされる基の具体的例としては以下の基が挙げられる。

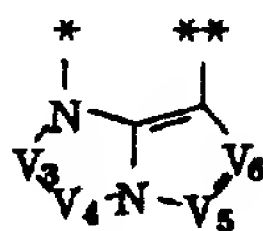




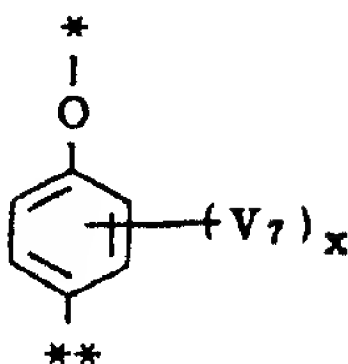
一般式 (V)



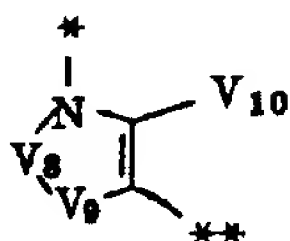
一般式 (VI)



一般式 (VII)



一般式 (VIII)



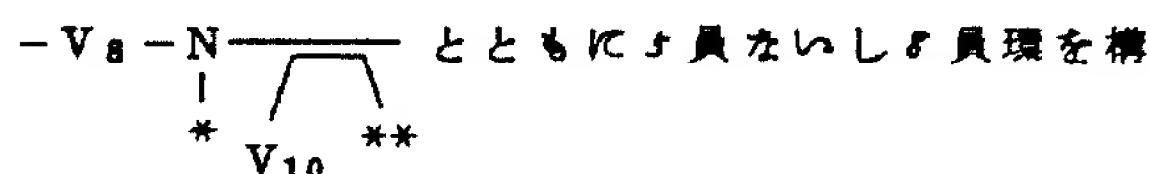
式中、 V_1 および V_2 は置換基を表わし、 V_3 、 V_4 、 V_5 および V_6 は窒素原子または置換もしくは無置換のメチン基を表わし、 V_7 は置換基を表わし、 x は0でないし4の整数を表わし、 x が複数のとき V_7 は同じものまたは異なるものを表わし、2つの V_7 が連結して環状構造を形成してもよい。 V_8 は $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{SO}_2-$ 基、酸素原子

一般式 (I) において B で表わされる基は、詳しくは $A-(L_1)_v$ より開裂した後カプラーとなる基または $A-(L_1)_v$ より開裂した後酸化還元基となる基である。

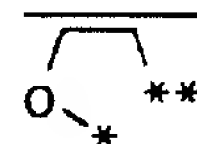
カプラーとなる基としては例えばフェノール型カプラーの場合では水酸基の水素原子を除いた酸素原子において $A-(L_1)_v$ と結合しているものである。また γ -ピラズロン型カプラーの場合には γ -ヒドロキシピラズールに互変異性した型のヒドロキシル基より水素原子を除いた酸素原子において $A-(L_1)_v$ と結合しているものである。これらの例ではそれぞれ $A-(L_1)_v$ より離脱して初めてフェノール型カプラーまたは γ -ピラズロン型カプラーとなる。それらのカップリング位には $(L_2)_{\overline{w}}Z$ を有するのである。

B が $A-(L_1)_v$ より開裂してカプラーとなる基を表わすとき、好ましくは下記一般式 (V)、(VI)、(VII) または (VIII) で表わされる基である。

または置換イミノ基を表わし、 V_8 は



成するための非金属原子群を表わし、 V_{10} は水素原子または置換基を表わす。但し V_1 および V_2 がそれぞれ2価基を表わし、連結して



とともに5員ないし8員環を形成してもよい。

V_1 は好ましくは R_{71} 基を表わし、 V_2 は R_{72} 基、 $R_{72}\text{CO}-$ 基、 $R_{73}\text{NCO}-$ 基、 $R_{72}\text{SO}_2-$ 基、



$R_{72}\text{S}-$ 基、 $R_{72}\text{O}-$ 基、または $R_{73}\text{SO}_2\text{N}-$ 基が



好ましい例である。 V_1 および V_2 が連結して環を形成したときの例としてはインデン類、インドール類、ピラズール類、またはベンゾチオフェン類が挙げられる。

V_3 、 V_4 、 V_5 、または V_6 が置換メチン基を表わすとき好ましい置換基としては R_{71} 基、

$R_{73}O$ -基、 $R_{71}S$ -基、または $R_{71}CONH$ -基が挙げられる。

V_7 の好ましい例としてはハロゲン原子、 R_{71} 基、 $R_{71}CONH$ -基、 $R_{71}SO_2NH$ -基、 $R_{73}O$ -基、 $R_{71}S$ -基、 $R_{73}NCO$ -基、 $R_{73}NCON$ -基、

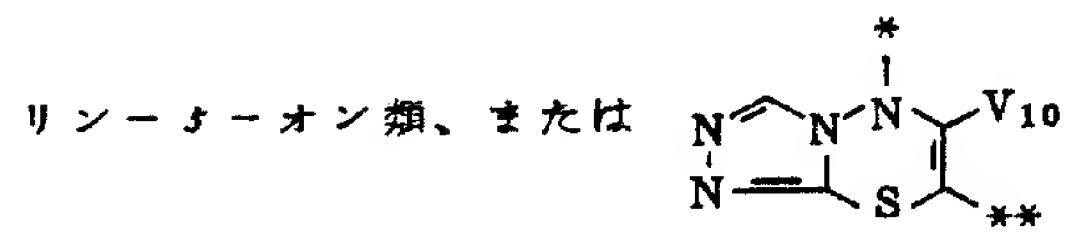
$R_{71}CO$ -基または $R_{73}OOC$ -基が好ましい例である。複数の V_7 が連結して環状構造を形成するときの例としてはナフタレン類、キノリン類、オキシインドール類、ベンゾジアゼピン-2,4-ジオン類、ベンズイミダゾール-2-オン類またはベンゾチオフェン類が挙げられる。

V_8 が置換イミノ基を表わすとき好ましくは $R_{73}N$ 基である。

V_9 が $-V_8-N$ と構成する好ましい

環構造はインドール類、イミダゾリノン類、1,2,5-チアジアゾリン-1,1-ジオキソド類、

3-ピラゾリン-5-オン類、3-イソオキサゾ

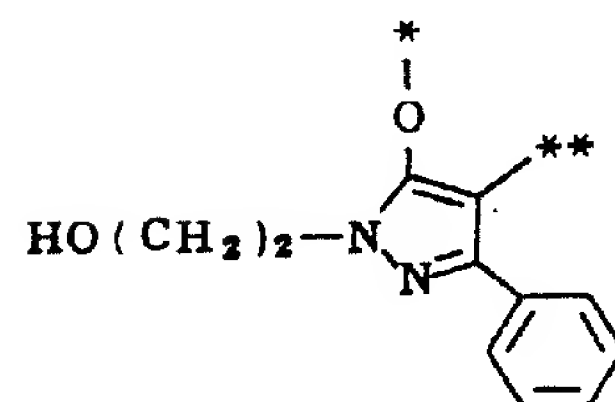
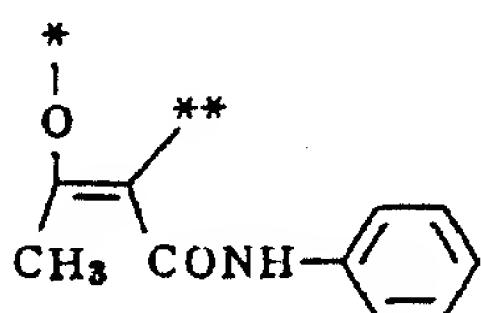
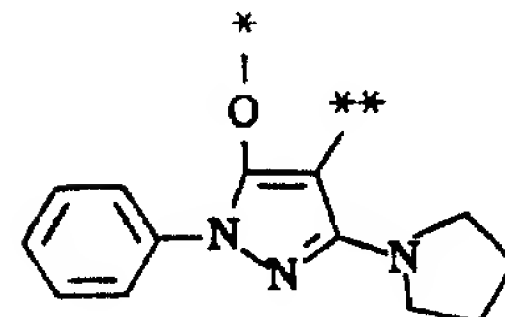
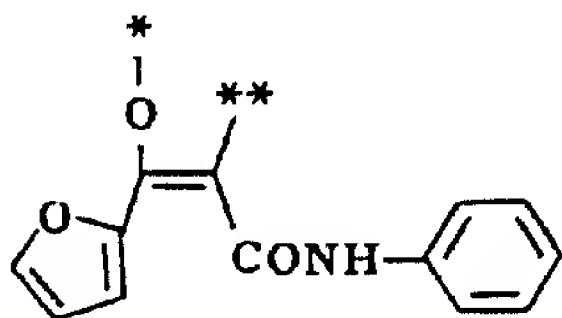
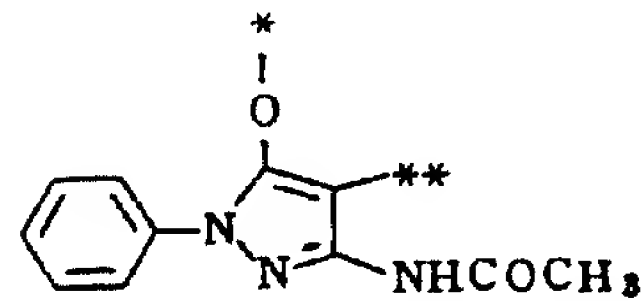
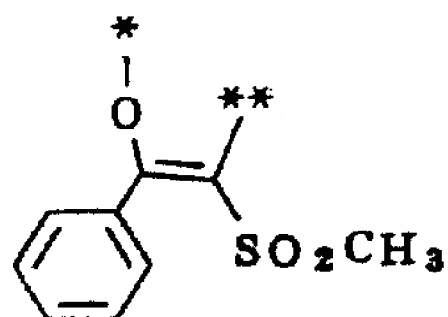
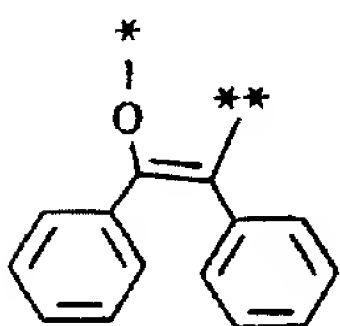
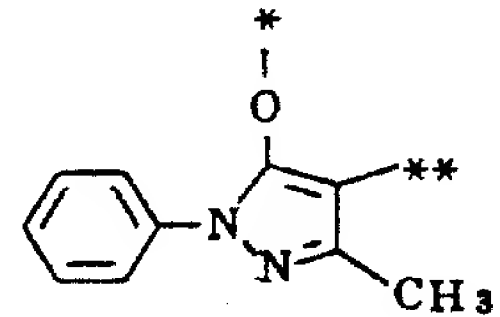
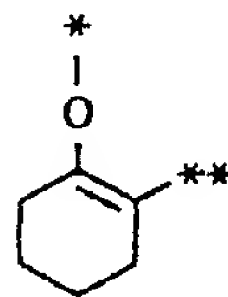
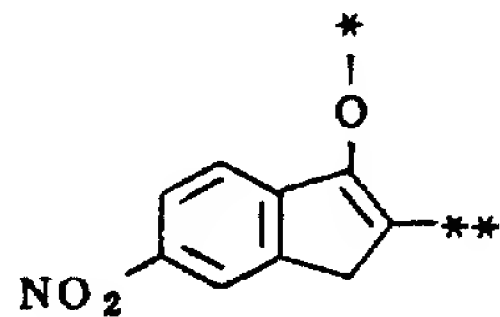
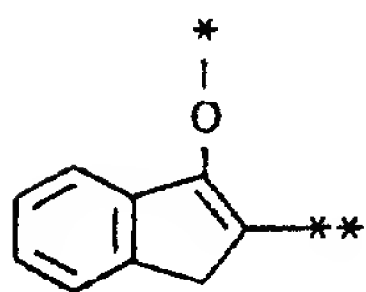


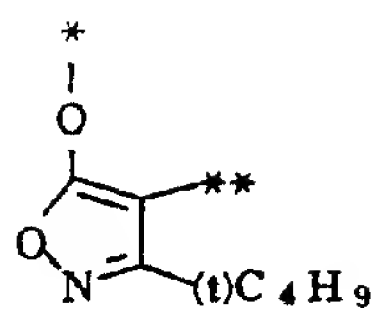
類が挙げられる。

V_{10} の好ましい例は R_{73} 基、 $R_{73}O$ -基、 $R_{73}N$ -基、 $R_{71}CON$ -基、または $R_{71}S$ -基である。

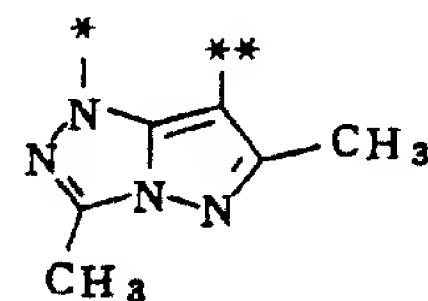
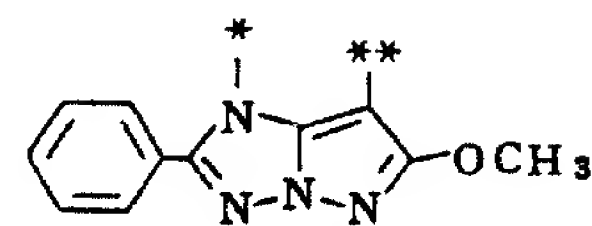
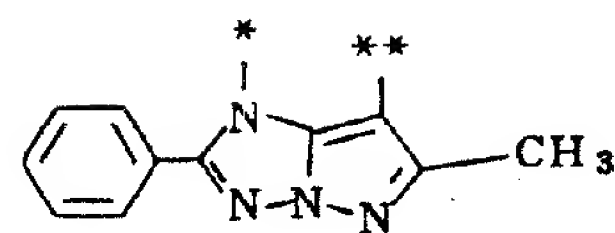
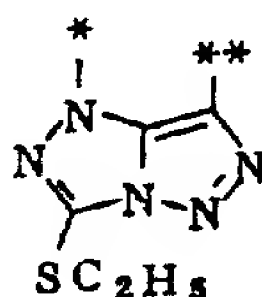
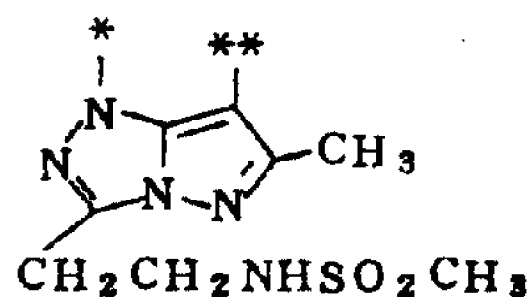
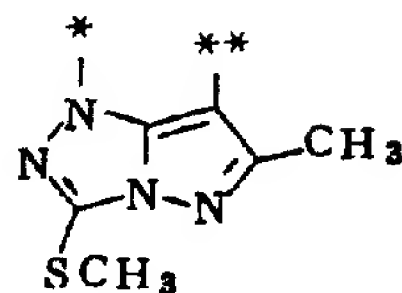
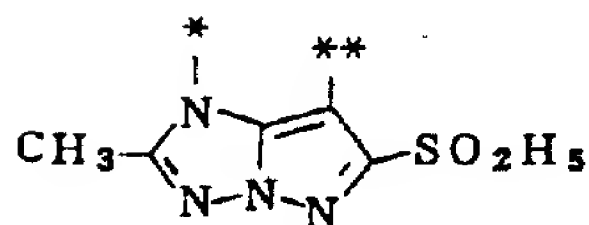
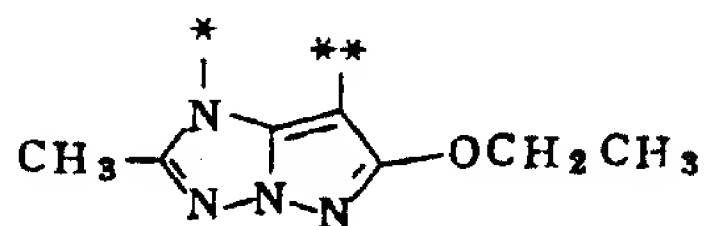
前記において R_{71} および R_{72} は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、 R_{73} 、 R_{74} および R_{75} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。ここで脂肪族基、芳香族基および複素環基は前に R_{41} について説明したのと同じ意味であるが、但しこれらの基に含まれる総炭素数は好ましくは10以下である。

一般式(V)で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。以下の式で、*印は一般式(I)において左方に結合する位置を表わし、**印は右方に結合する位置を表わす。

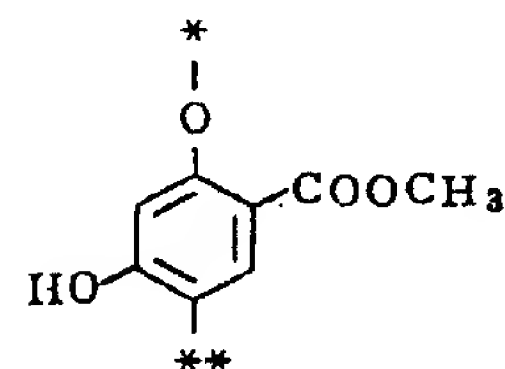
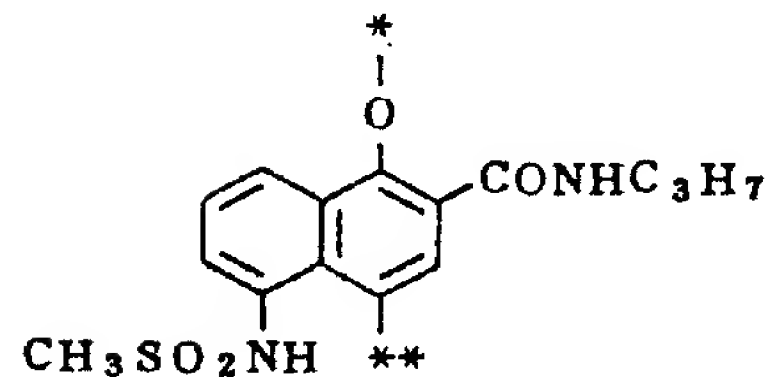
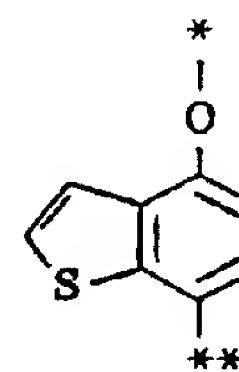
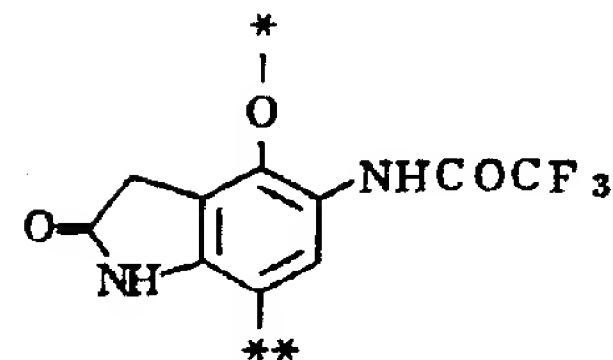
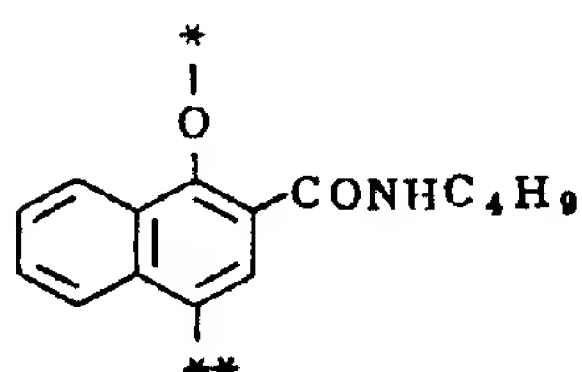
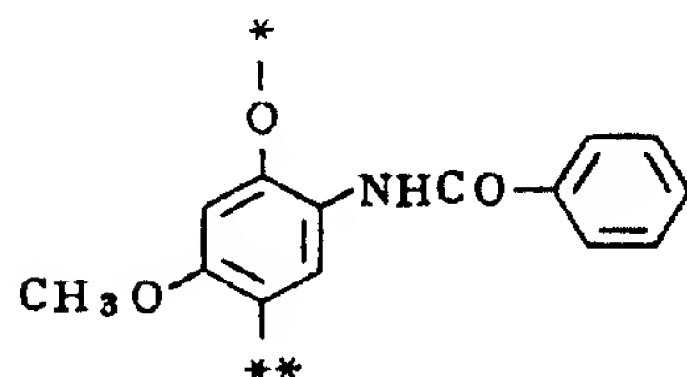
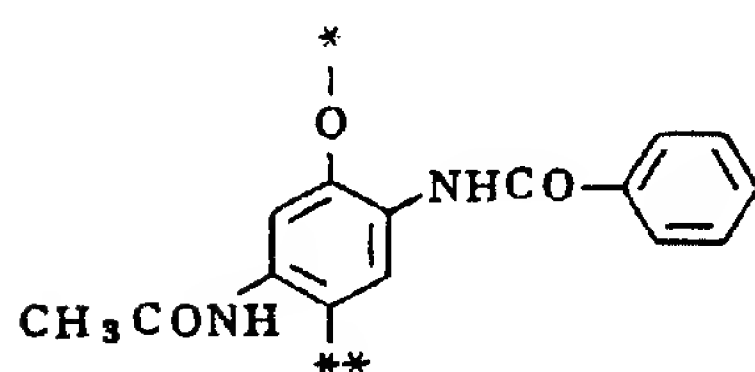
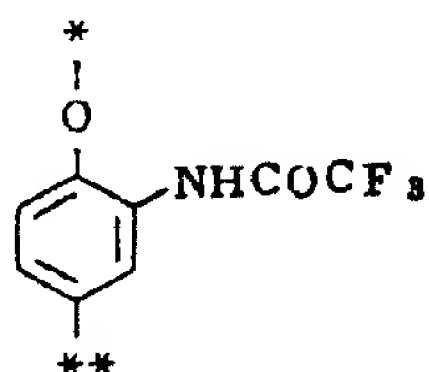
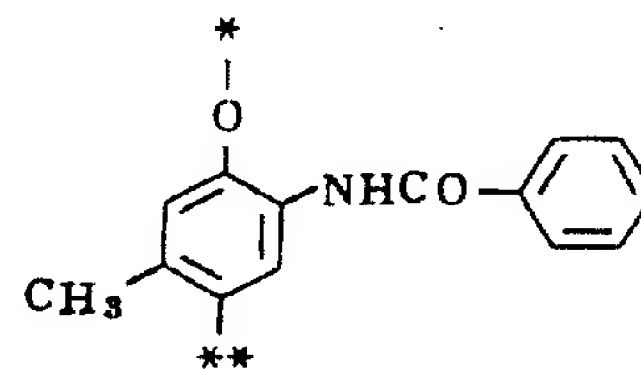




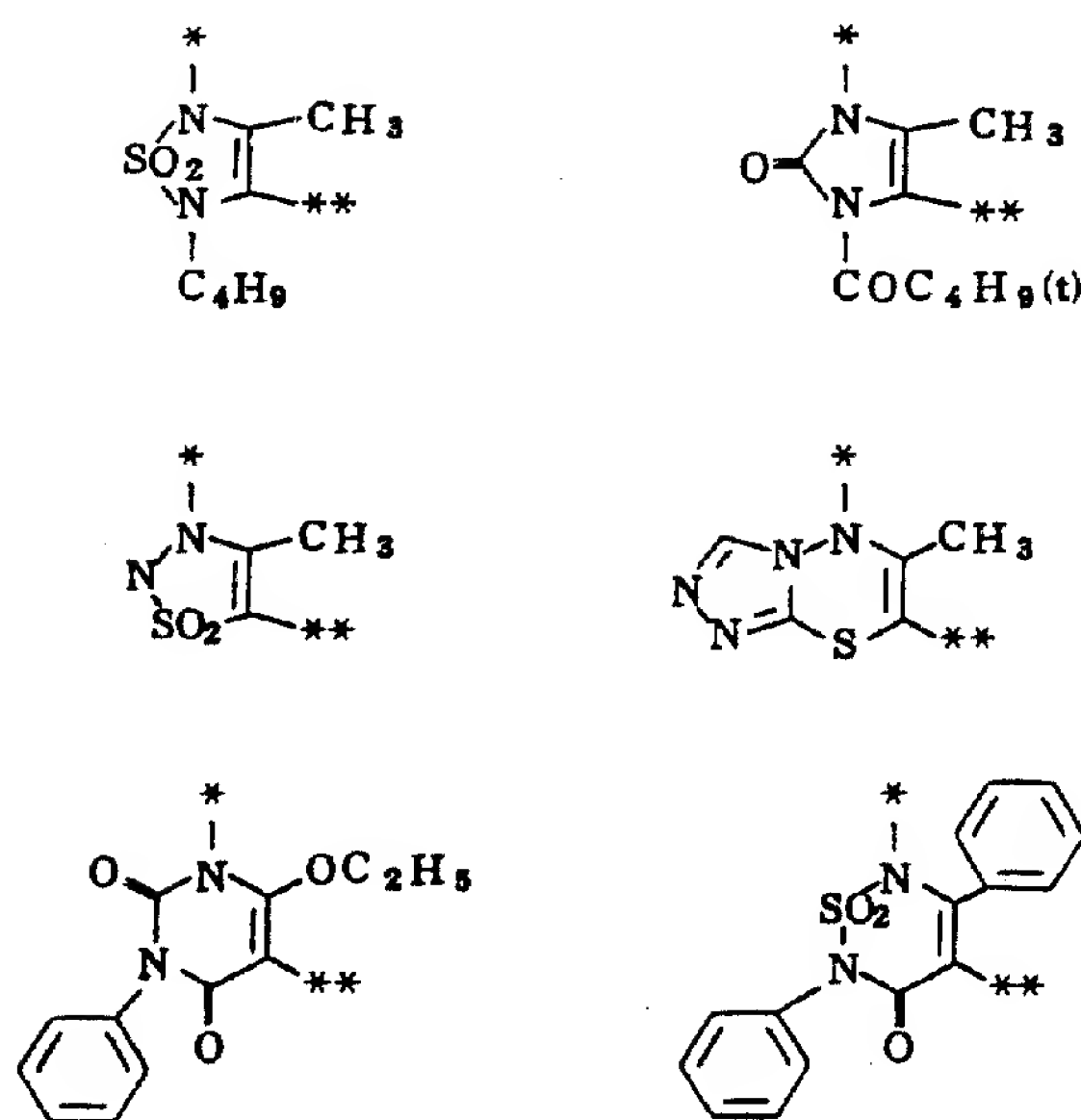
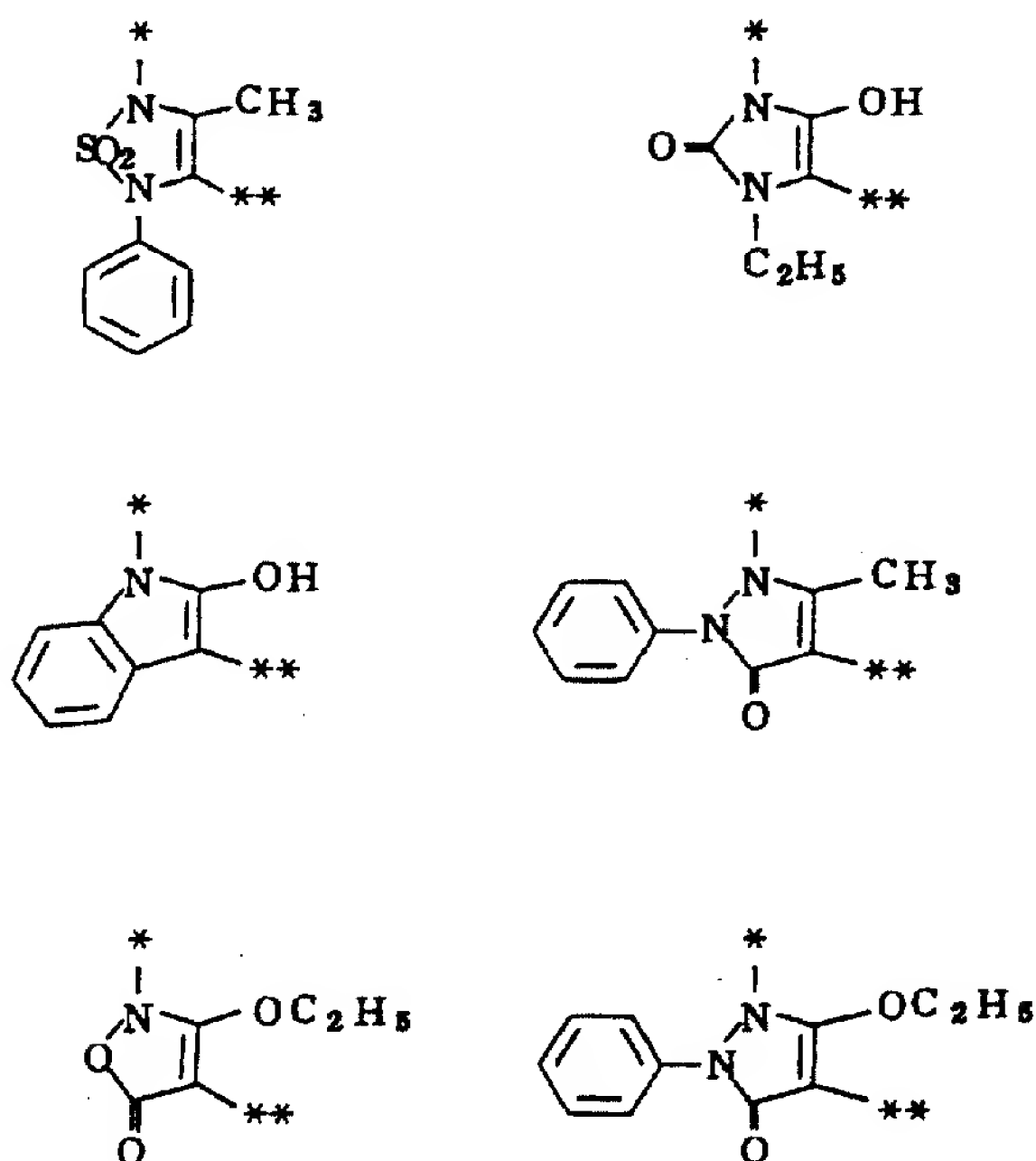
一般式 (V) で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。



一般式 (VI) で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。

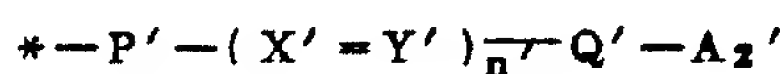


一般式 (VII) で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。



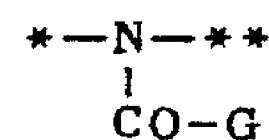
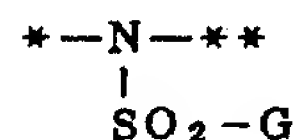
一般式 (I) において B で表わされる基が $A-(L_1)_y$ より開裂して酸化還元基となる基を表わすとき、好ましくは下記一般式 (K) で表わされる基である。

一般式 (K)



式中、*印は $A-(L_1)_y$ と結合する位置を表わし、 A'_2 、 P' 、 Q' および n' は一般式 (II) において説明した A_2 、 P 、 Q および n とそれぞれ同じ意味を表わし、 n' 個の X' および n' 個の Y' の少なくとも 1 個は $(L_2)_w-Z$ を置換基として有するメチン基を表わし、その他の X' および Y' は置換または無置換のメチン基または窒素原子を表わす。ここで A'_2 、 P' 、 Q' 、 X' および Y' のいずれか 2 つの置換基が 2 価基となつて環状構造を形成する場合も包含される。そのような環構造は例えばベンゼン環またはピリジン環である。

一般式 (K) において P' は好ましくは酸素原子を表わし、 Q' は好ましくは酸素原子または下記で表わされるものである。ここに *印は $(X'=Y')_{n'}$ と結合する結合手を表わし、**印は A_2 と結合する結合手を表わす。



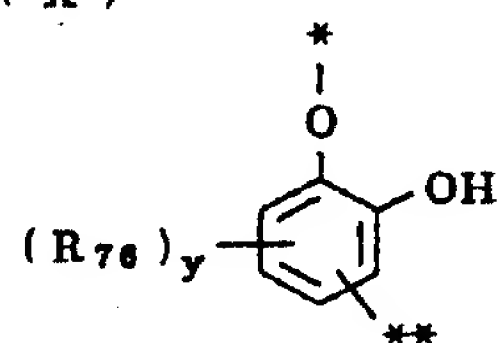
式中、 G は一般式 (N-1) および (N-2) において説明したのと同じ意味を表わす。

Q' は特に好ましくは酸素原子または $\begin{array}{c} *-N-** \\ | \\ SO_2Q \end{array}$

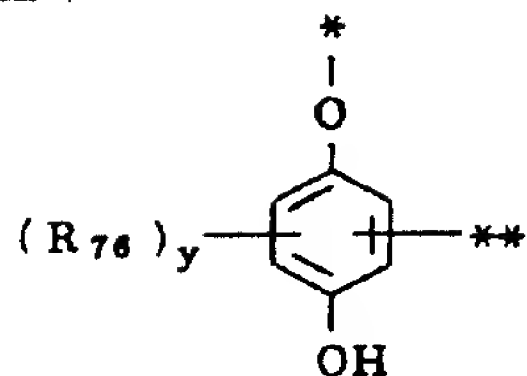
で表わされる基である。

一般式 (K) で表わされる基において特に好ましい基は下記一般式 (X) または (XI) で表わされるものである。

一般式 (X)



一般式 (Ⅺ)



式中、*印は $A-(L_1)_y$ と結合する位置を表わし、**印は $(L_2)_wZ$ と結合する位置を表わす。 R_{76} は一般式(Ⅲ)または(Ⅳ)において説明した R_{64} と同じ意味であるが、但し R_{76} に含まれる総炭素数は30以下であり10以下が特に好ましい例である。 y は0ないし3を表わし、 y が複数するとき、 R_{76} は同じものまたは異なるものを表わす。また2つの R_{76} が連結し環状構造を形成する場合も包含される。

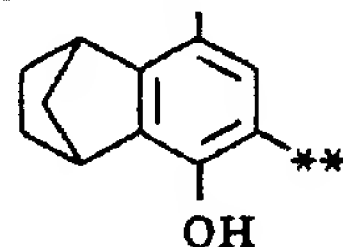
R_{76} の特に好ましい例としては以下の基が挙げられる。すなわち、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基など)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基など)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、

(Ⅺ)で説明したのと同じ意味を表わす)が挙げられる。

一般式(Ⅰ)においてZで表わされる基は詳しくは公知の漂白促進剤残基が挙げられる。例えば米国特許第3,893,858号明細書、英国特許第1,138,842号明細書、特開昭53-141623号公報に記載されている如き種々のメルカプト化合物、特開昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特開昭53-94927号公報に記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公昭49-26586号公報に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭55-26506号公報に記載されている如きジチオカルバミン酸塩類、米国特許第4,552,834号明細書に記載されている如きアリーレンジアミン化合物等である。

ベンゼンスルホンアミド基など)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基など)、カルバモイル基(例えばN-プロピルカルバモイル基、N-1-ブチルカルバモイル基、N-1-プロピルカルバモイル基など)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基など)、脂肪族基(例えばメチル基、1-ブチル基など)、ハロゲン原子(例えばフルオロ基、クロロ基など)、スルファモイル基(例えばN-プロピルスルファモイル基、スルファモイル基など)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基など)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、またはヘテロ環チオ基(例えばノーフエニルテトラゾリル-チオ基、ノ-エチルテトラゾリル-チオ基など)、また R_{76} が2つ連結し環状構造を形成する場合の代表的な例としては

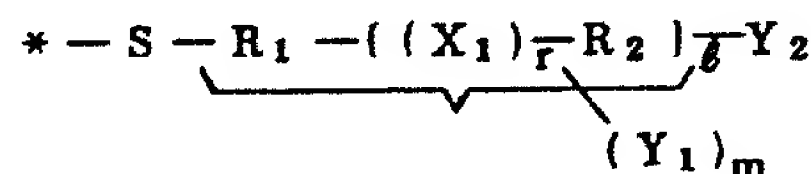
として $*-O$ (*印および**位は一般式



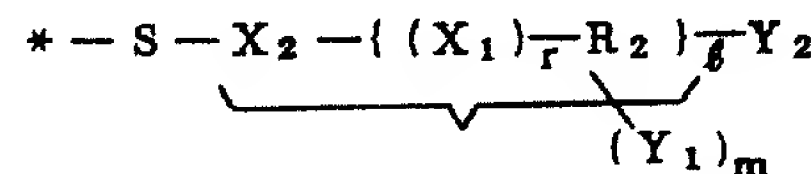
これらの化合物は、分子中に含まれる置換可能なヘテロ原子において、一般式(Ⅰ)における $A-(L_1)_y B-(L_2)_w$ と結合するのが好ましい例である。

Zで表わされる基はさらに好ましくは下記一般式(Ⅻ)、(Ⅼ)または(Ⅽ)で表わされる基である。

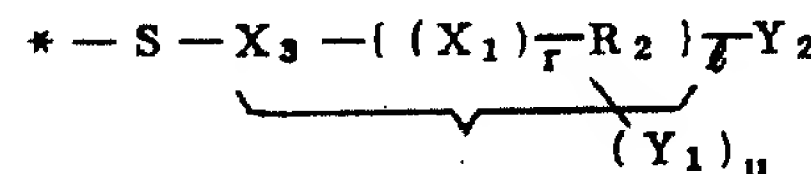
一般式 (Ⅻ)



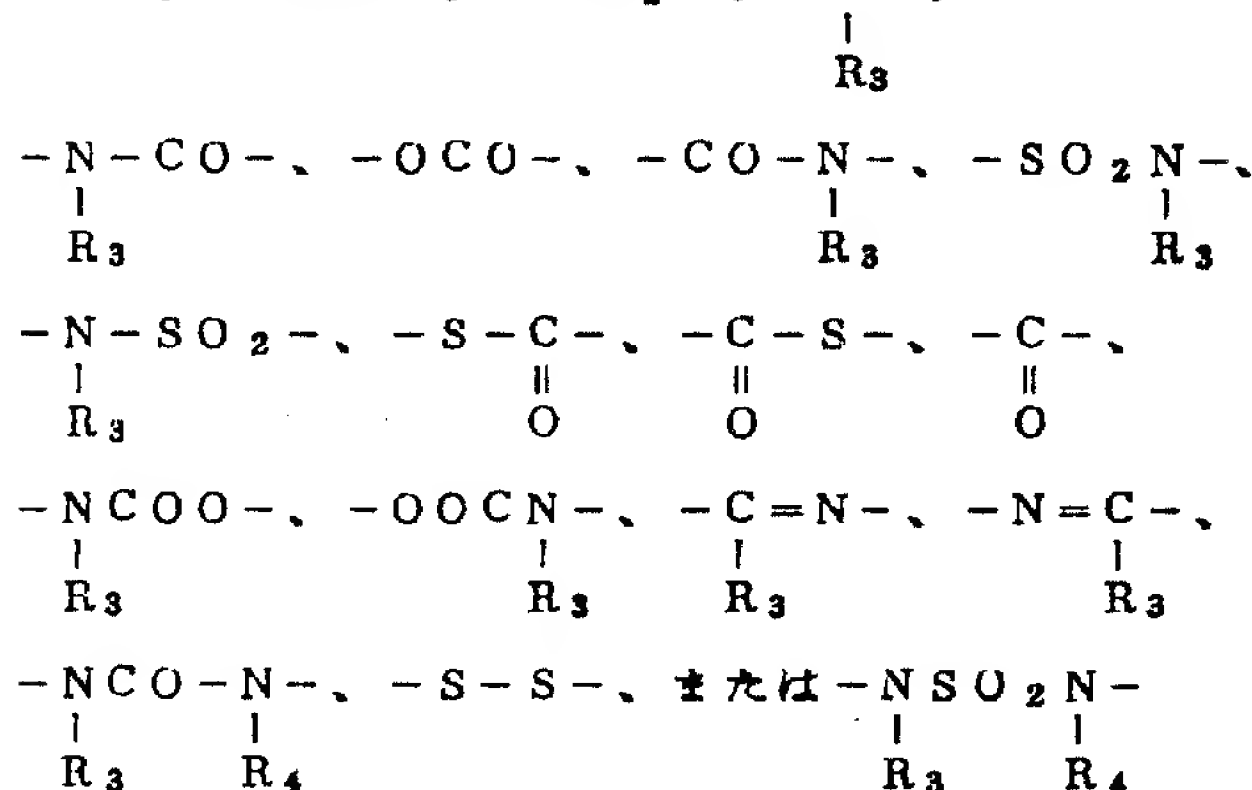
一般式 (Ⅼ)



一般式 (Ⅽ)



式中、*印は $A-(L_1)_v-B-(L_2)_w$ と結合する位置を表わし、 R_1 は炭素数 $1 \sim 8$ 好ましくは $1 \sim 5$ の2価の脂肪族基を表わし、 R_2 は R_1 と同じ意味の基、炭素 $6 \sim 10$ の2価の芳香族基または3員ないし8員環、好ましくは5員もしくは6員環の2価の複素環基を表わし、 X_1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N-$ 、



基を表わし、 X_2 は炭素数 $6 \sim 10$ の芳香族基を表わし、 X_3 はSと結合する少なくとも1個の炭素原子を環内に有する3員ないし8員環の、好ましくは5員または6員環の複素環基を表わし、 Y_1

分岐、飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換のいずれであつてもよい。無置換が好ましいが、置換基としては例えばハロゲン原子、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基）などが挙げられる。

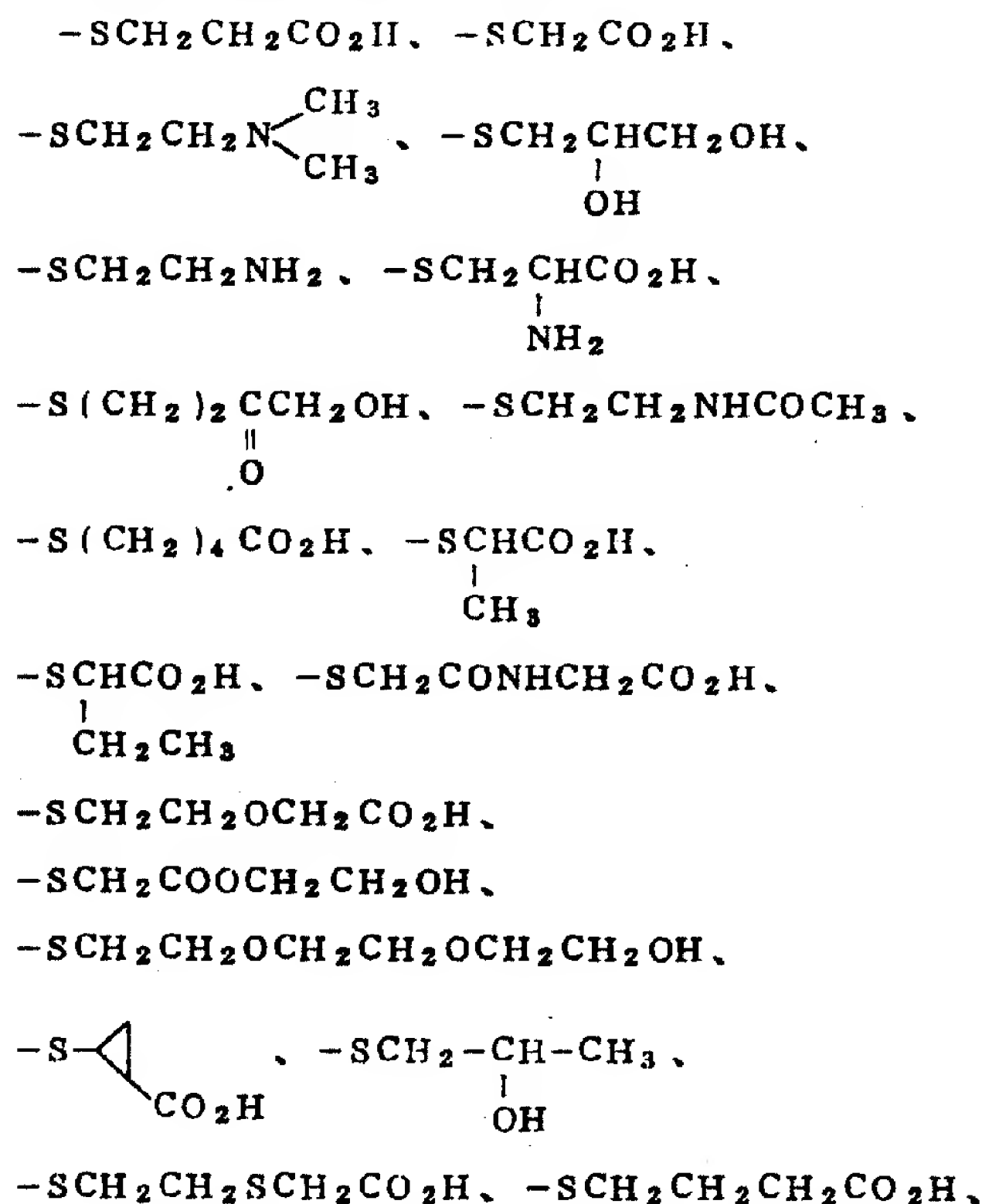
X_2 で表わされる芳香族基および R_2 が芳香族基を表わすときの芳香族基は置換基を有してもよい。例えば、前記脂肪族基置換基として列挙したものが挙げられる。

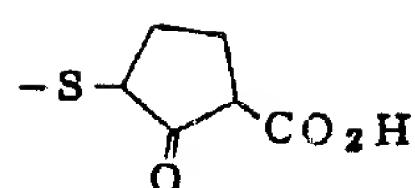
X_3 で表わされる複素環基および R_2 が複素環基を表わすときの複素環基は、ヘテロ原子として酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子を有する飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換の複素環基である。例えばピリジン環、イミダゾール環、ピペリジン環、オキシラン環、スルホラン環、イミダゾリジン環、チアセピン環またはピラゾール環などが挙げられる。置換基としては前記脂肪族基置換基として列挙したものが挙げられる。

一般式 (VII) で表わされる基の具体例としては

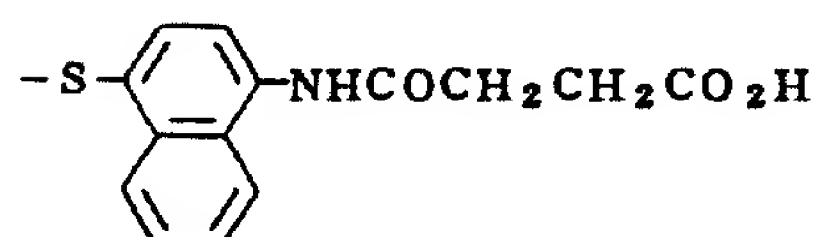
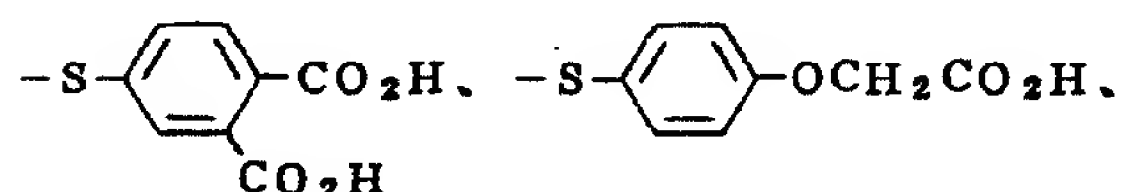
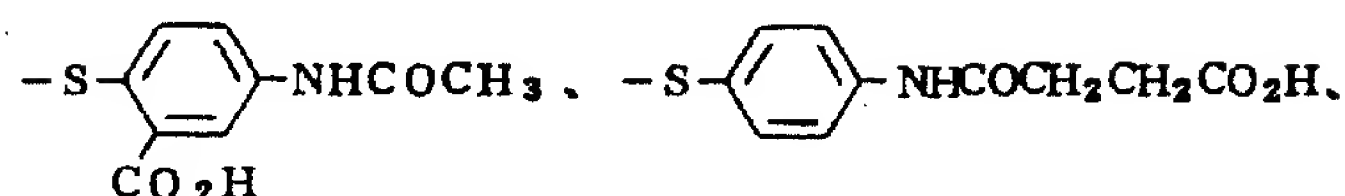
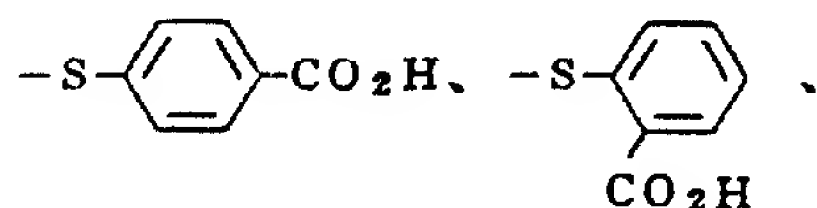
はカルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、ホスホン酸基もしくはその塩、アミノ基（炭素数 $1 \sim 4$ の脂肪族基で置換されてもよい）、 $-NH-SO_2-R_5$ もしくは $-SO_2NH-R_5$ 基を表わし（ここで塩とはナトリウム塩、カリウム塩もしくはアンモニウム塩などを意味する。）、 Y_2 は Y_1 で説明したのと同じ意味の基もしくは水素原子を表わし、 r は0または1を表わし、 ℓ は0ないし4の整数を表わし、 m は1ないし4の整数を表わし、 u は0ないし4の整数を表わす。但し、 m 個の Y_1 は $R_1-((X_1)_r-R_2)_\ell$ 、 $X_2-((X_1)_r-R_2)_\ell$ および $X_3-((X_1)_r-R_2)_\ell$ の各々の置換可能な位置において結合し、 m が複数のとき m 個の Y_1 は同じものまたは異なるものを表わし、 ℓ が複数のとき ℓ 個の $((X_1)_r-R_2)$ は同じものまたは異なるものを表わす。ここで R_3 、 R_4 および R_5 は各々水素原子または炭素数 $1 \sim 8$ 、好ましくは $1 \sim 5$ の脂肪族基を表わす。 R_1 ないし R_5 が脂肪族基を表わすとき鎖状もしくは環状、直鎖もしくは

例えば以下のものが挙げられる。

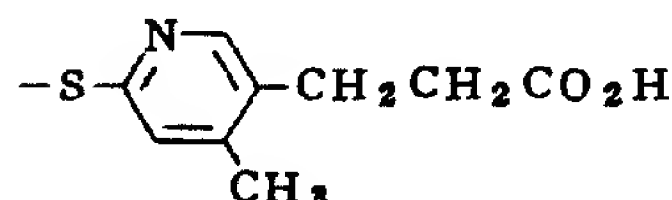
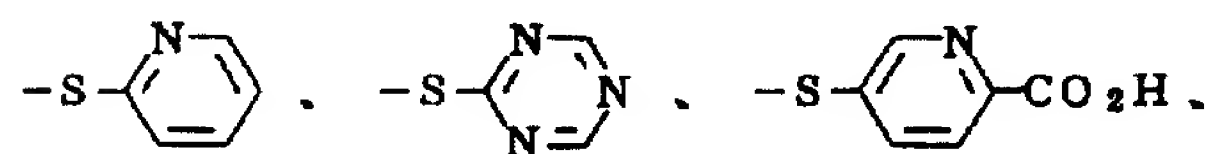
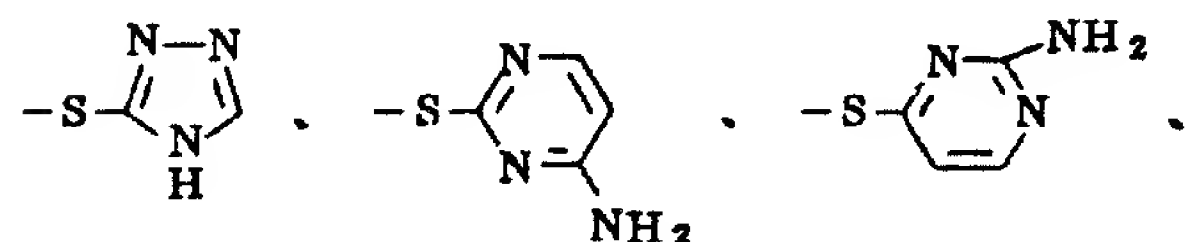




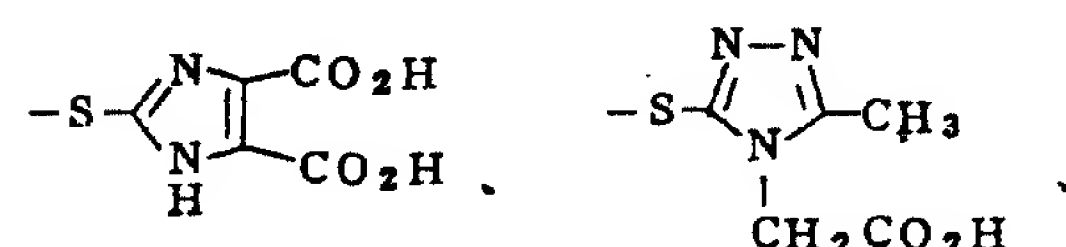
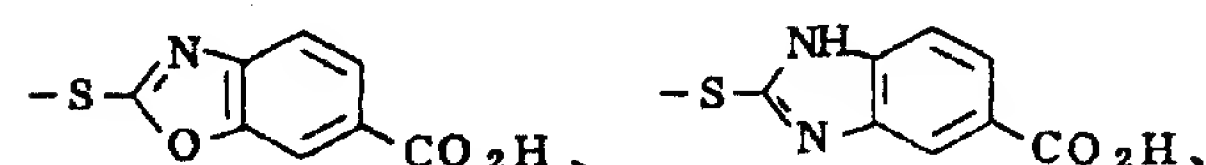
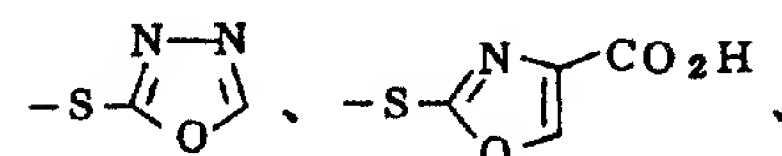
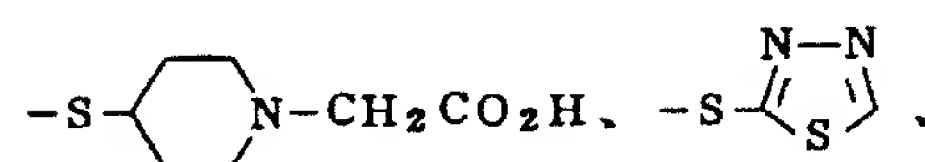
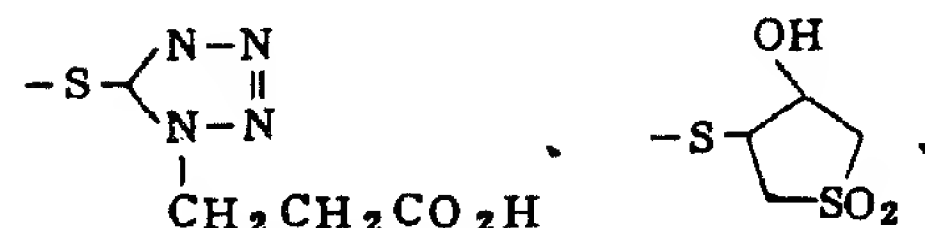
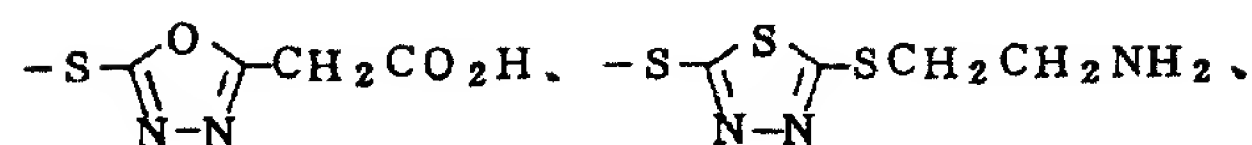
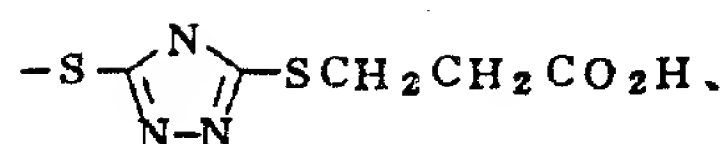
一般式 (XII) で表わされる基の具体例としては
例えば以下のものが挙げられる。



一般式 (XVI) で表わされる基の具体例としては
例えば以下のものが挙げられる。



本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は、
ビス体、チロマーあるいはポリマーである場合も
含まれる。例えばポリマーの場合、下記一般式
(XV) で表わされる単量体より誘導され、一般式
(XVI) で表わされる繰り返し単位を有する重合体、
あるいは、芳香族第1級アミン現像主薬の酸化体
とカップリングする能力をもたない少なくとも1
個のエチレン基を含有する非発色性単量体の1種
以上との共重合体である。ここで、一般式 (XV)
で表わされる単量体は、2種以上が同時に重合さ

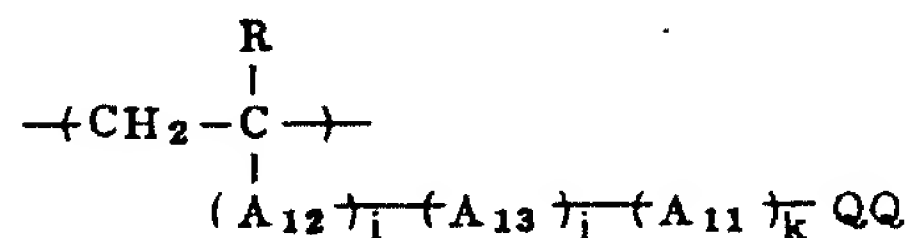


れていてもよい。

一般式 (XV)



一般式 (XVI)



式中 R は水素原子、炭素数1~4個の低級アル
キル基、または塩素原子を表わし、A₁₁ は
-CONH-、-NHCONH-、-NHCOO-、
-COO-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、
-SO₂NH-、-NHSO₂-、-OCO-、
-OCONH-、-NH-又は-O-を表わし、A₁₂
は-CONH-又は-COO-を表わし、A₁₃ は炭
素数1~10個の無置換もしくは置換アルキレン
基、アラルキレン基または無置換もしくは置換ア
リール基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分
岐鎖でもよい。

(アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばベリジリデン、アリーレン基としては例えばフェニレン、ナフチレンなど)

Q Qは、一般式(I)で表わされる化合物残基を表わし、これらについて既に説明した置換基のZで表わされる基を除くいずれの部位で結合していてもよい。

i、j、およびkは0または1を表わすが、i、j、およびkが同時に0であることはない。

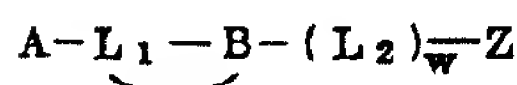
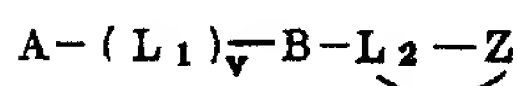
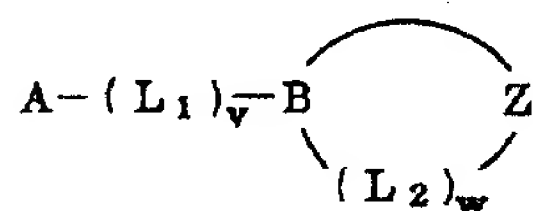
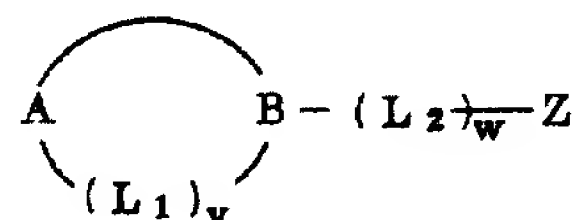
ここでA₁₃で表わされるアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基の置換基としてはアリール基(例えばフェニル基)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基)、

スルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素など)、カルボキシ基、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基など)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル基)が挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異つてもよい。

次に、芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としては、アクリル酸、α-クロロアクリル酸、α-アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド、メチレンビスアクリルアミド、ビニルエステル、アクリロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸誘導体、ビニルピリジン類等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は、2種以上を同時に使用することもできる。

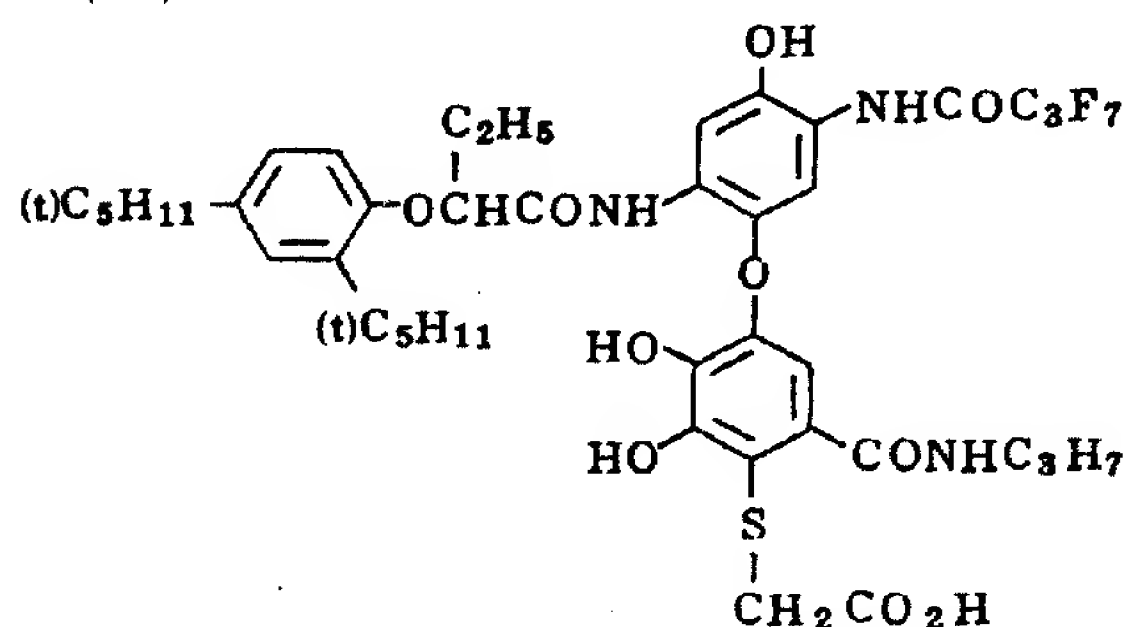
一般式(I)において、A、L₁、B、L₂およびZで表わされる基の任意の2つが一般式(I)

で表わされる結合手の他に結合手を持ち連結する場合も本願は包含する。この第2の結合手は現像時に切断されなくても本発明の効果が得られる。このような結合の例は、例えば以下のものである。

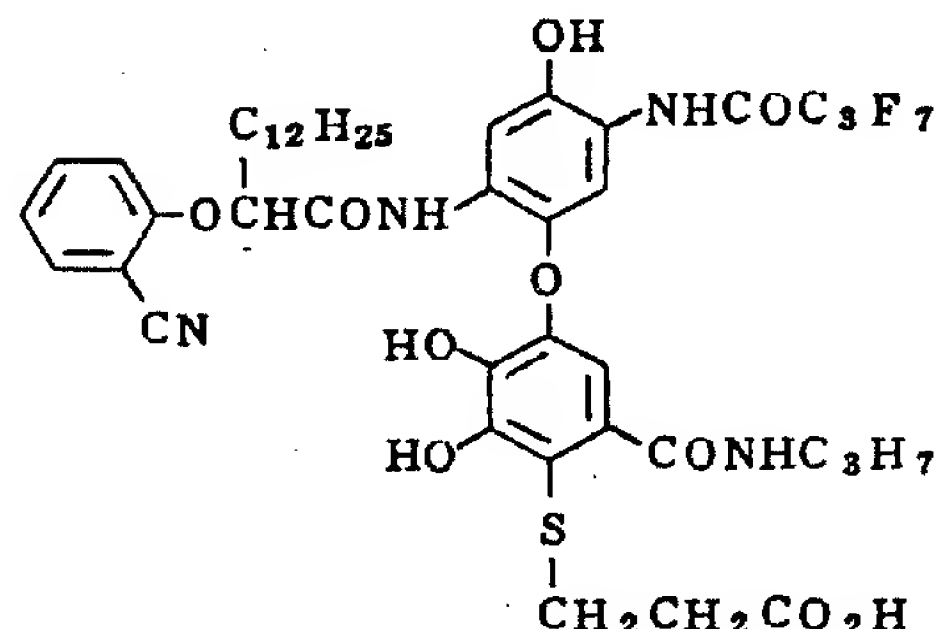


次に本発明における漂白促進剤放出カプラーの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

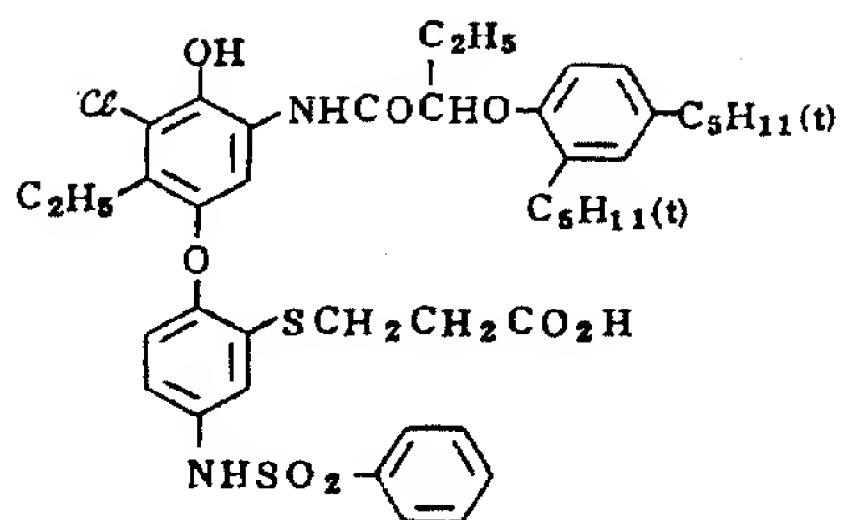
(1)



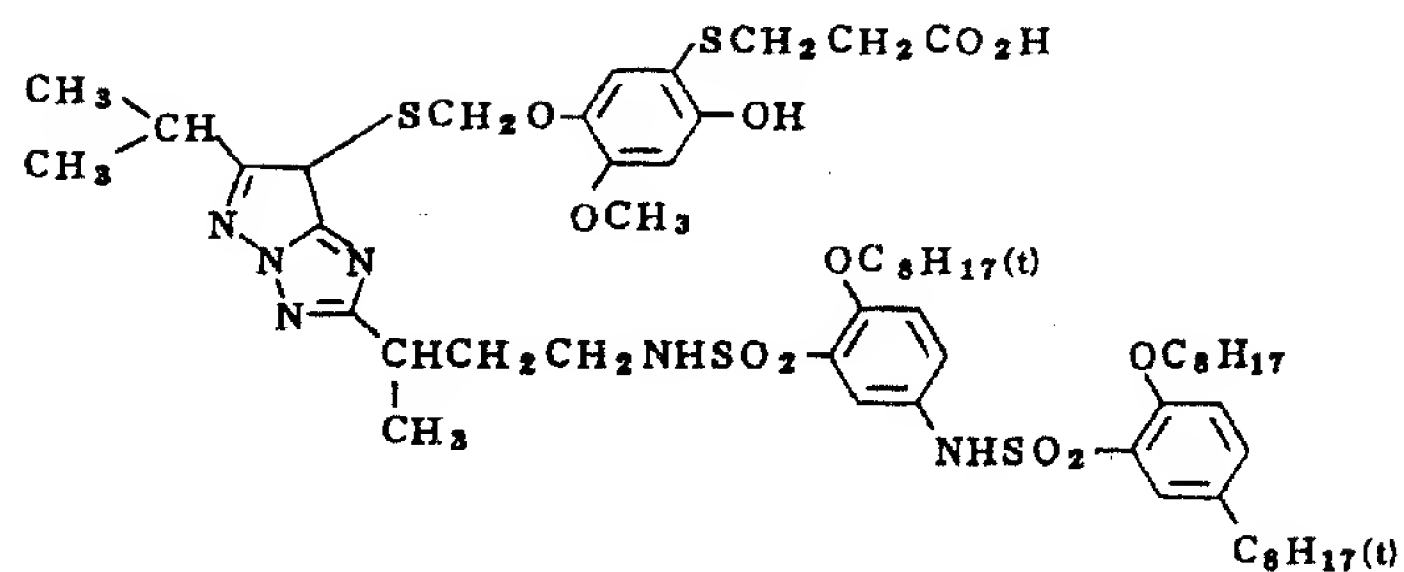
(2)



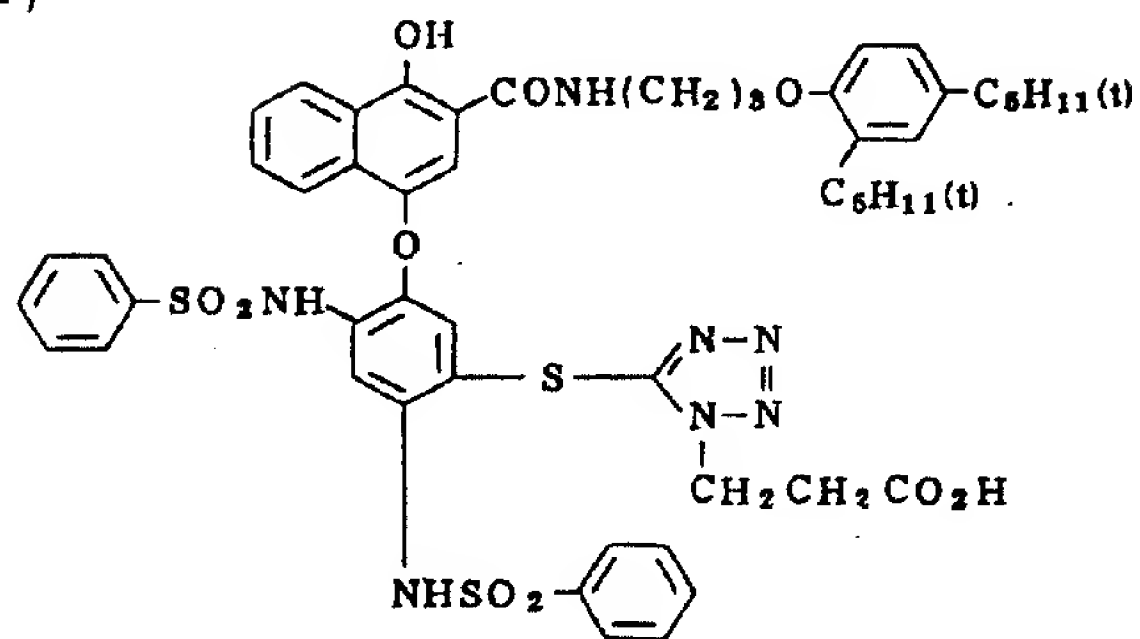
(3)



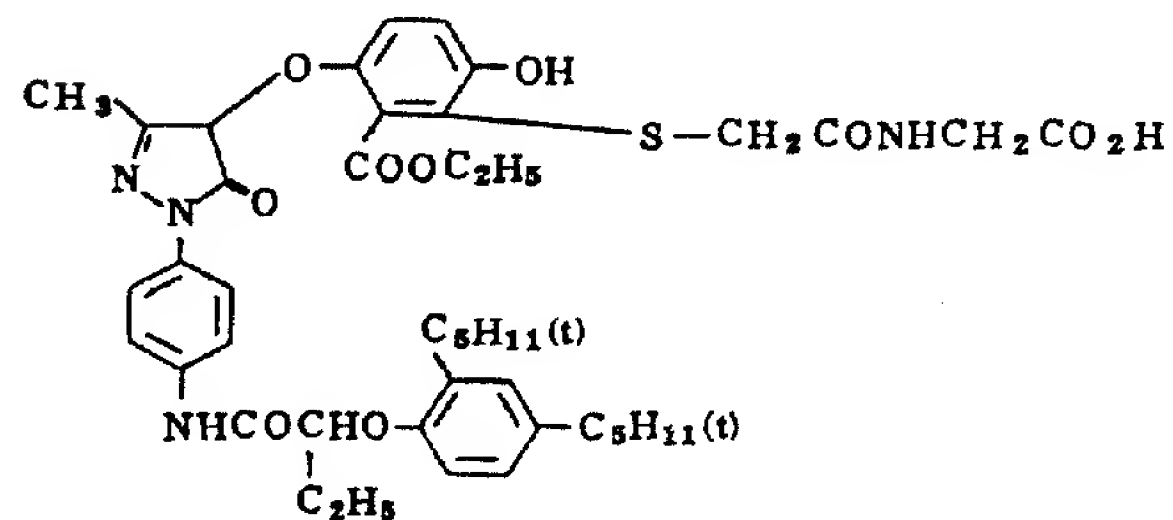
(5)



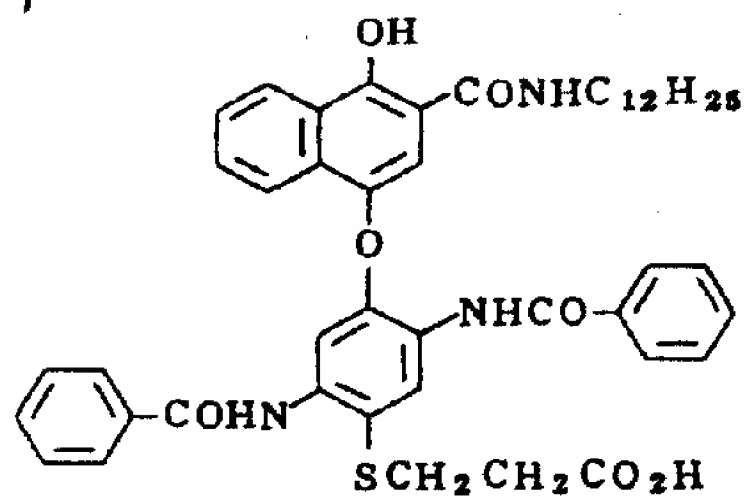
(4)



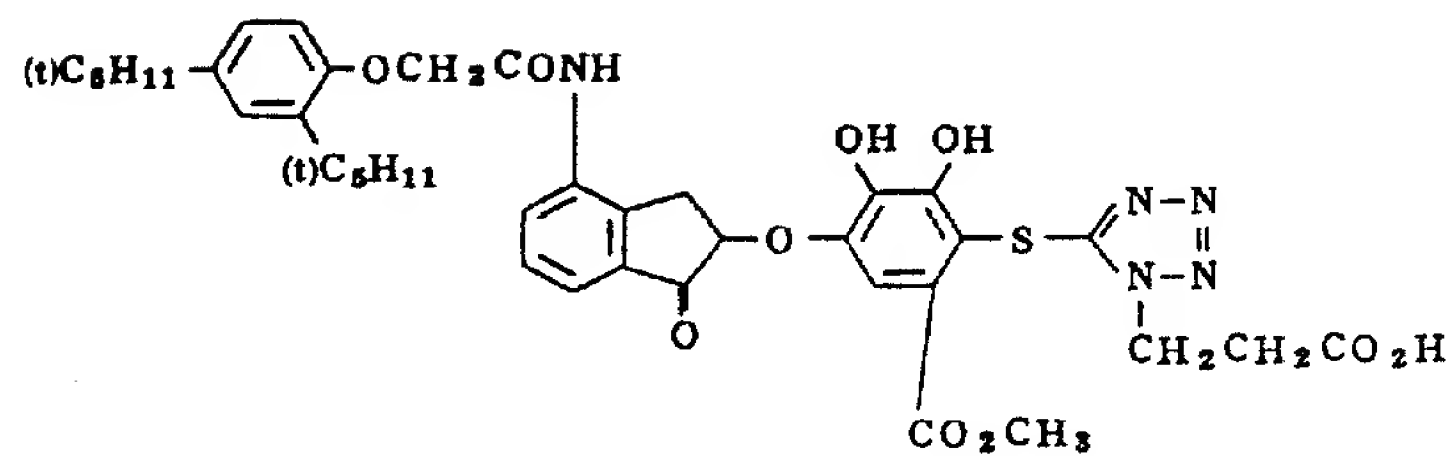
(6)



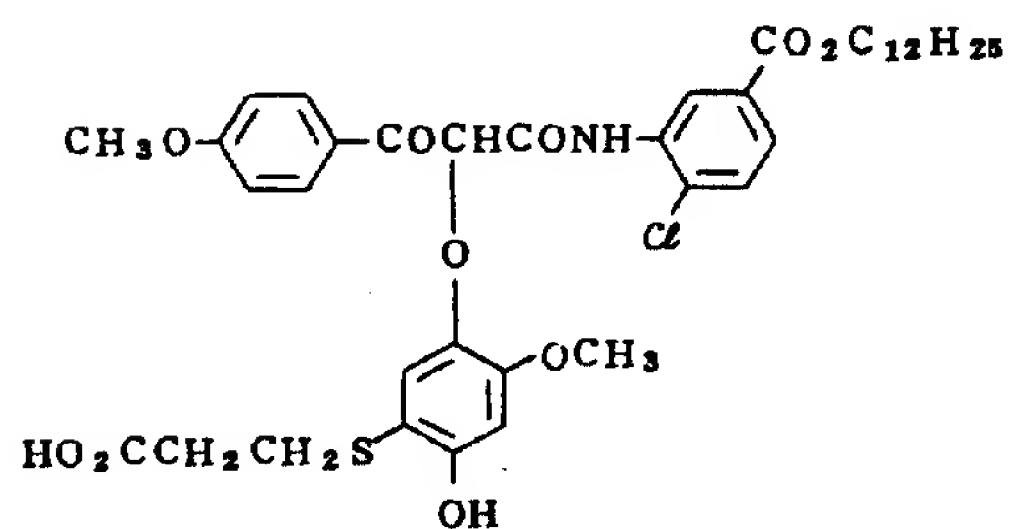
(7)



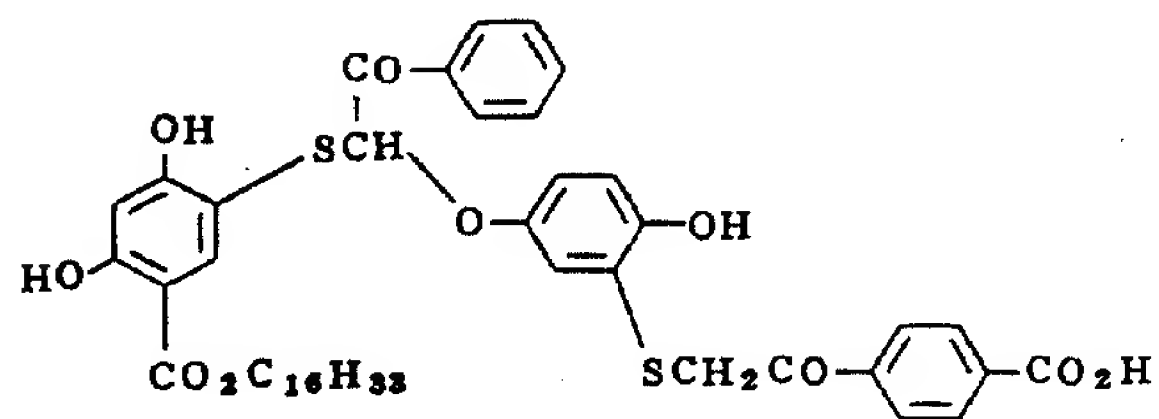
(9)



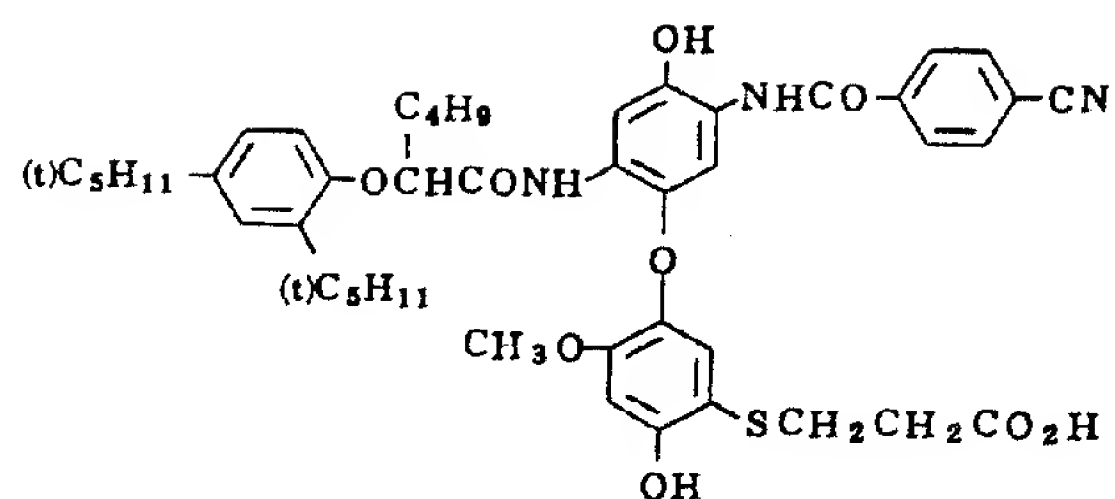
(8)



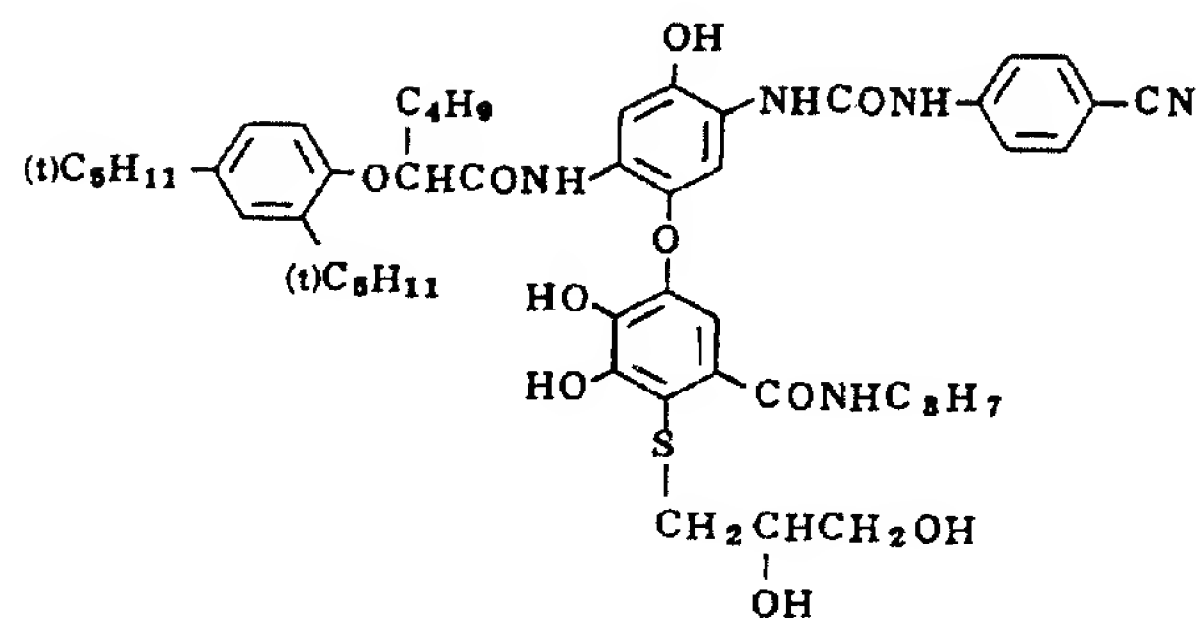
(10)



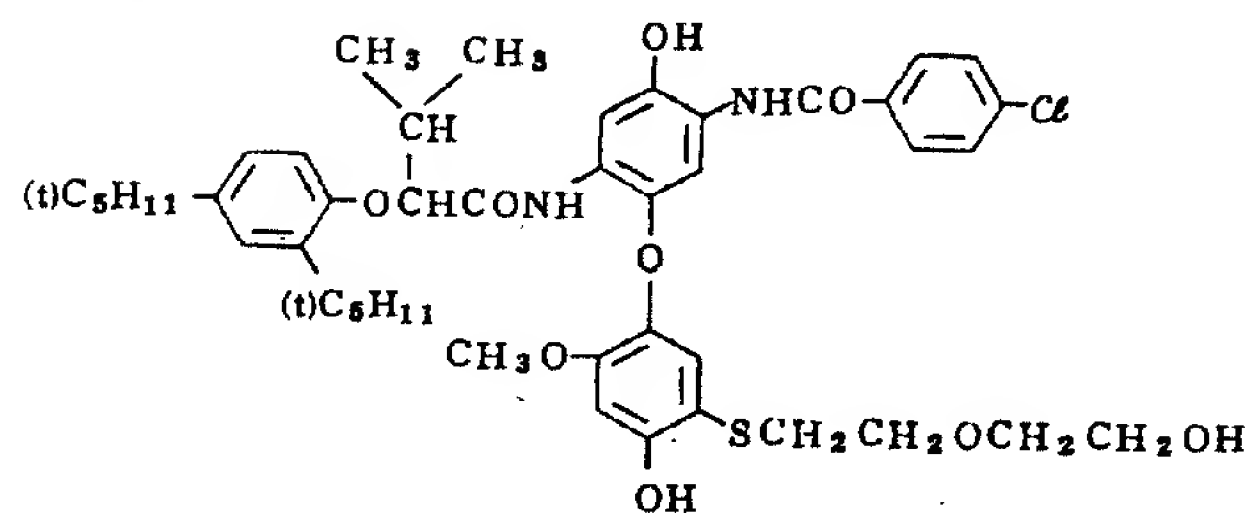
(11)



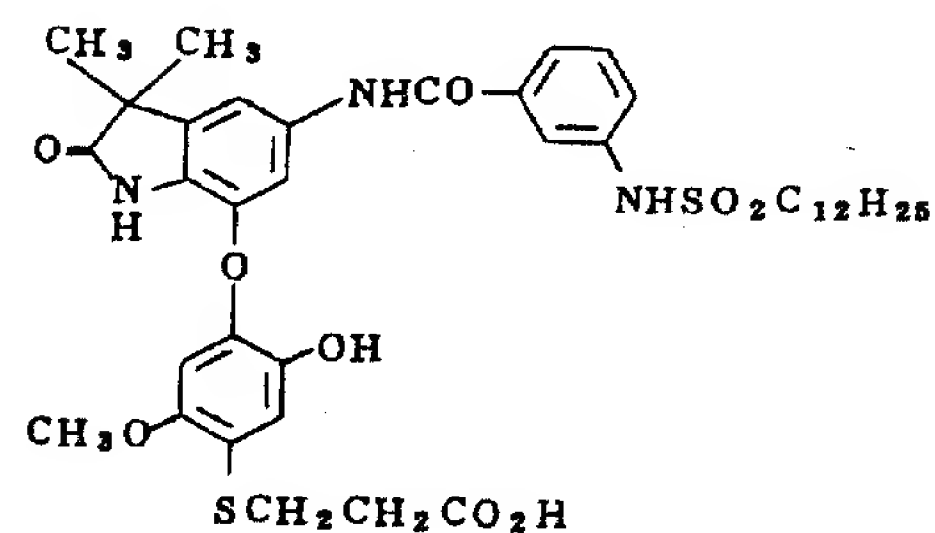
(13)



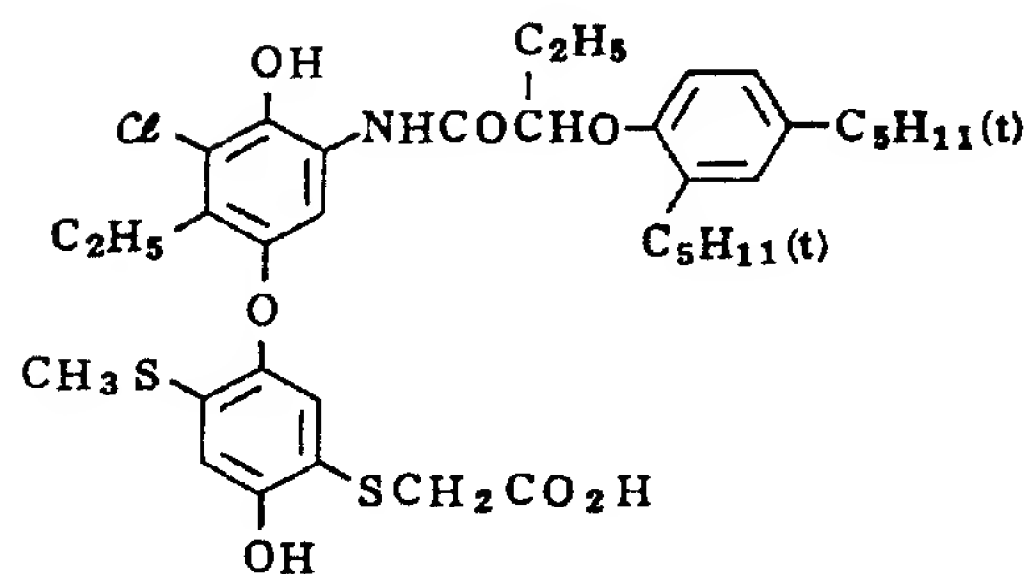
(12)



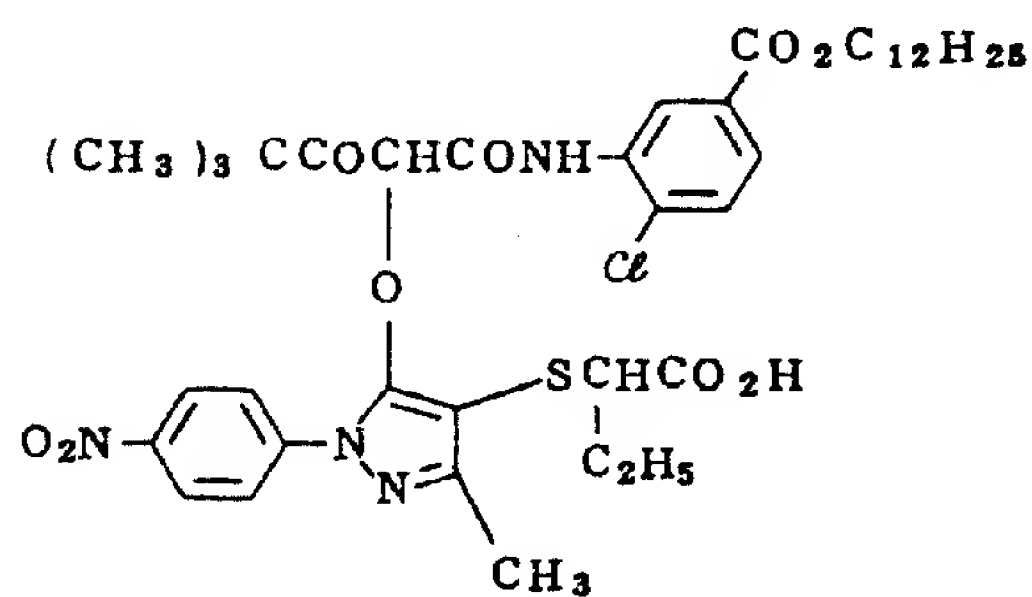
(14)



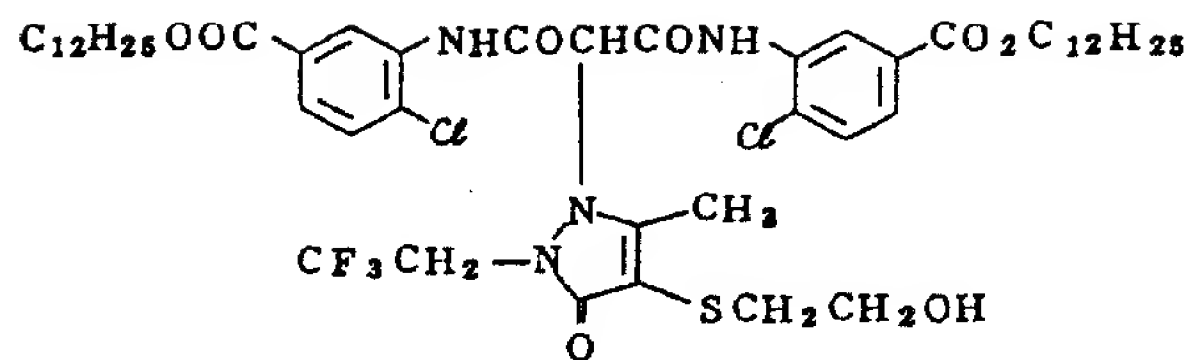
(15)



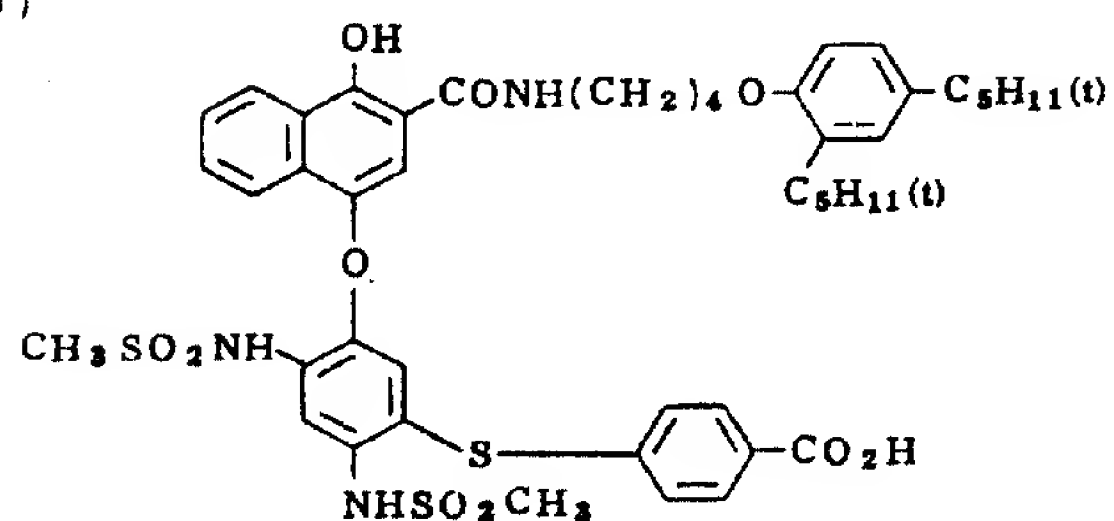
(16)



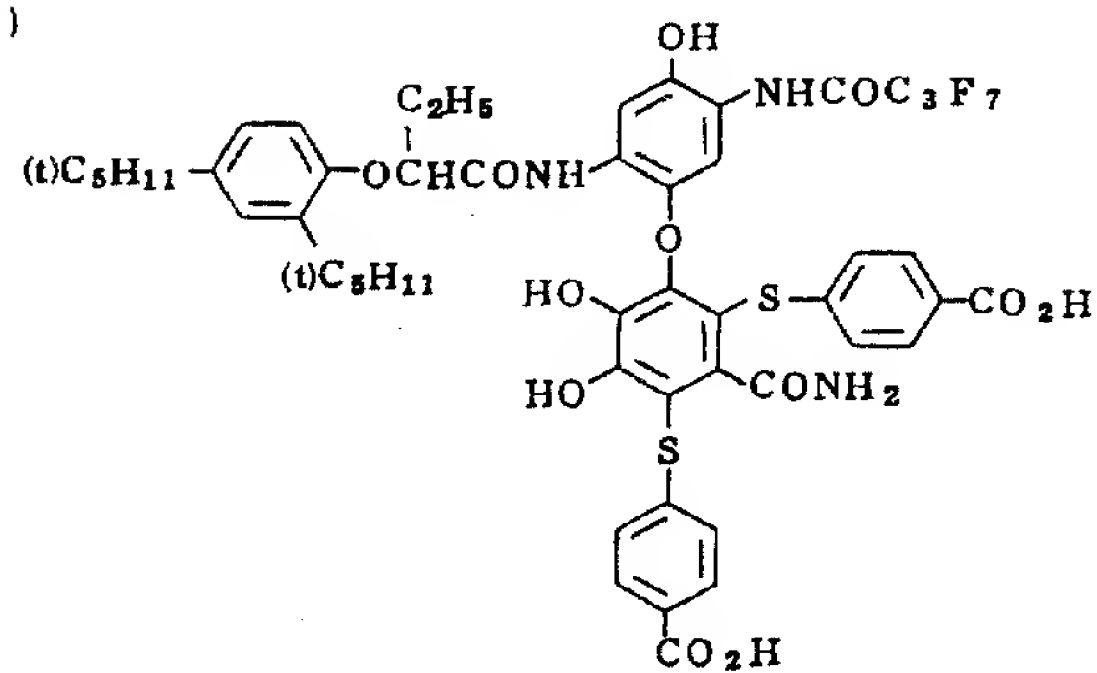
(17)



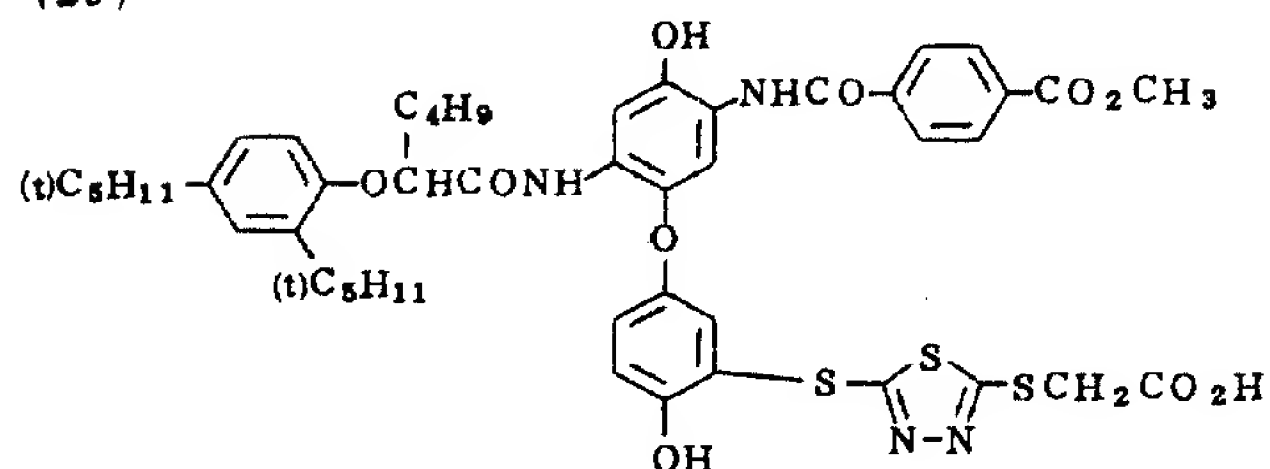
(18)



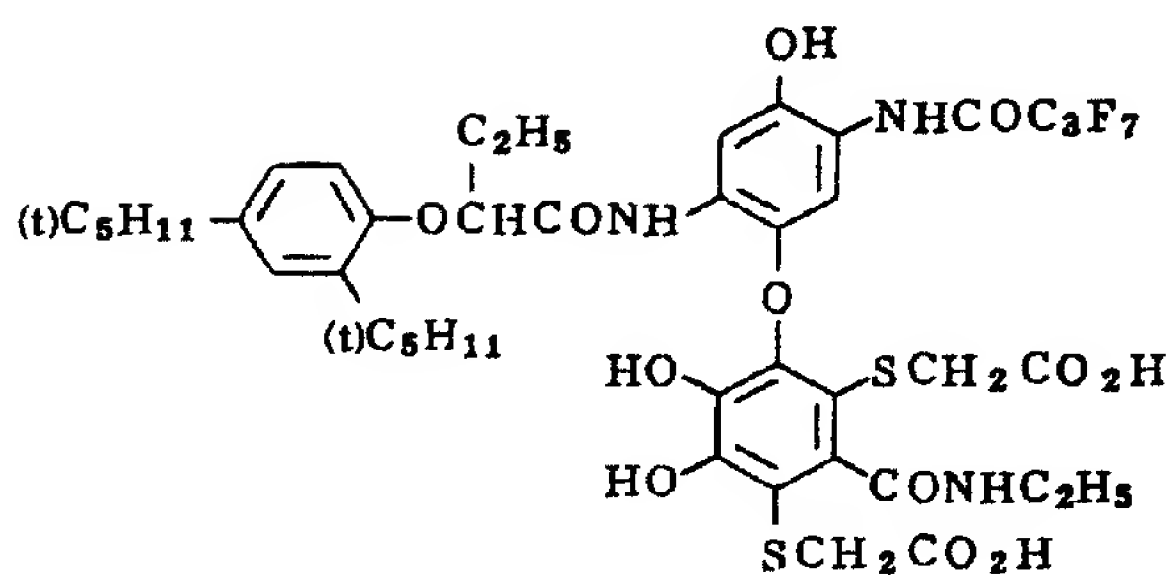
(19)



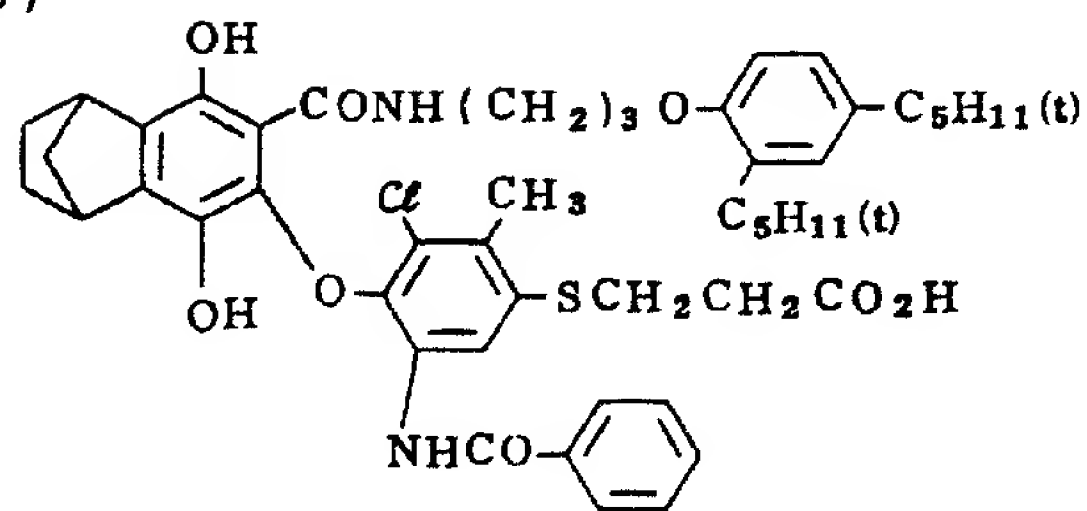
(20)



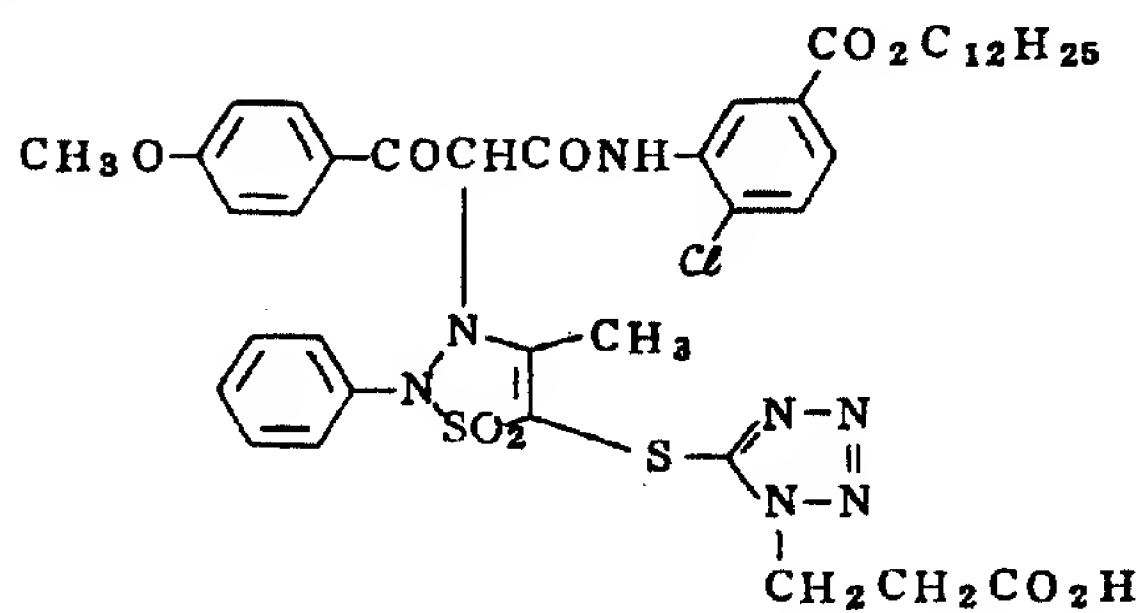
(21)



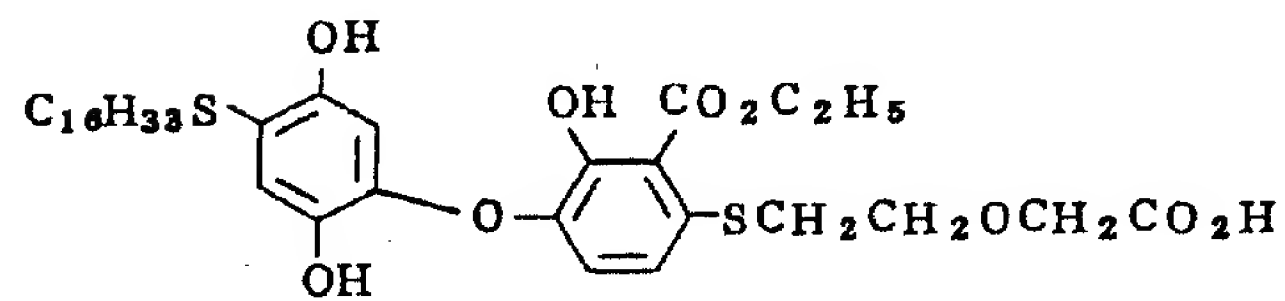
(23)



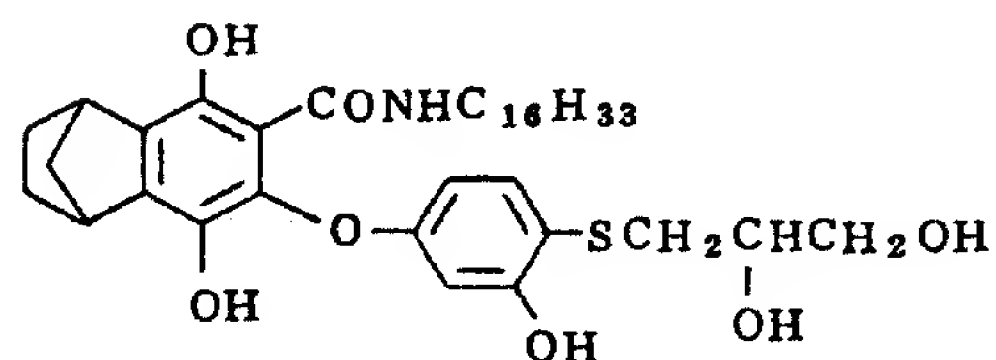
(22)



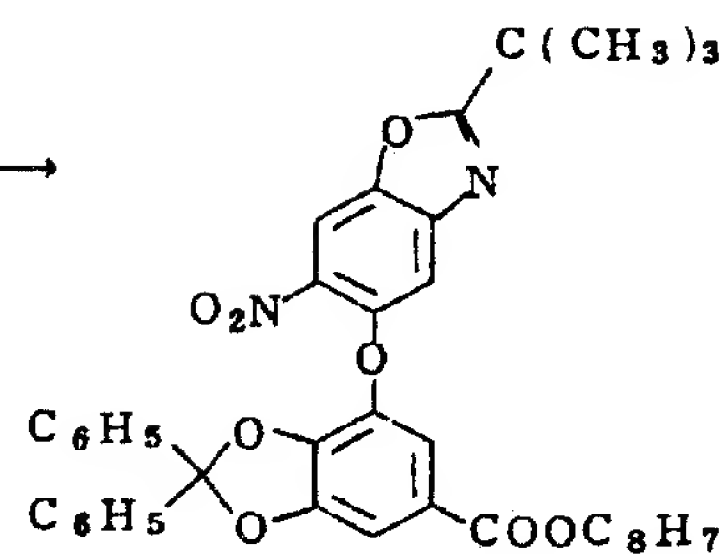
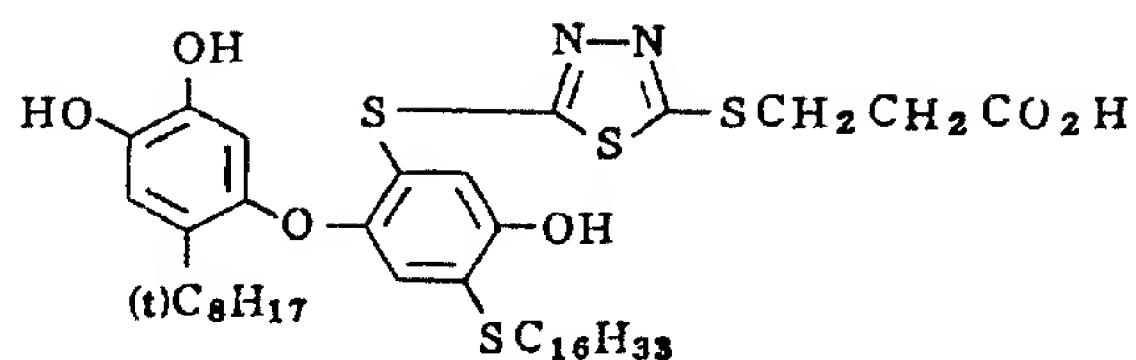
(24)



(25)



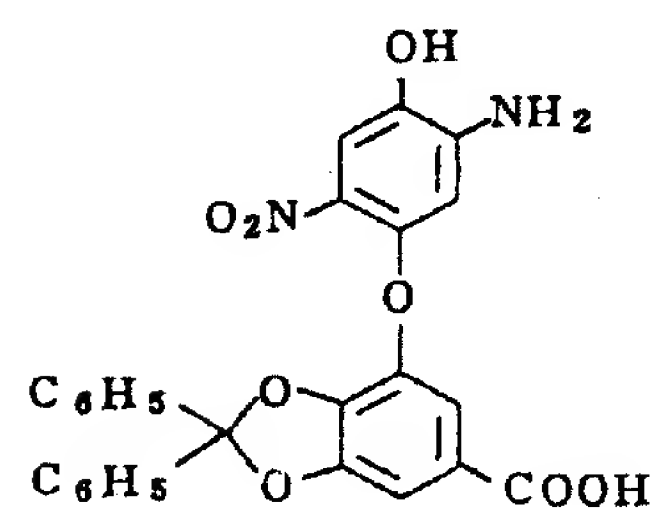
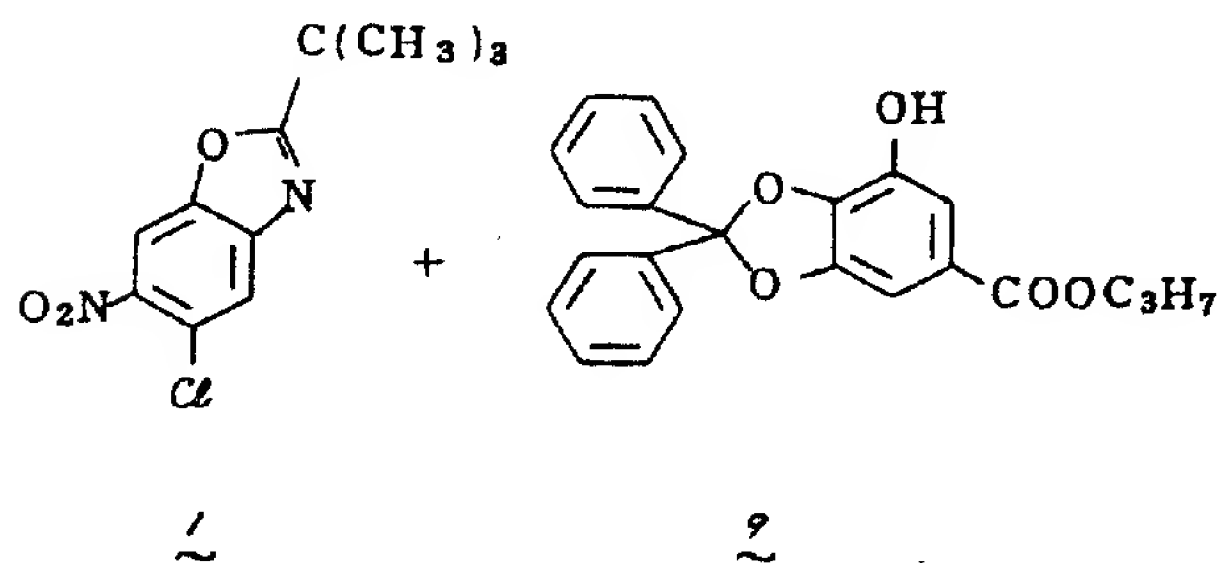
(26)



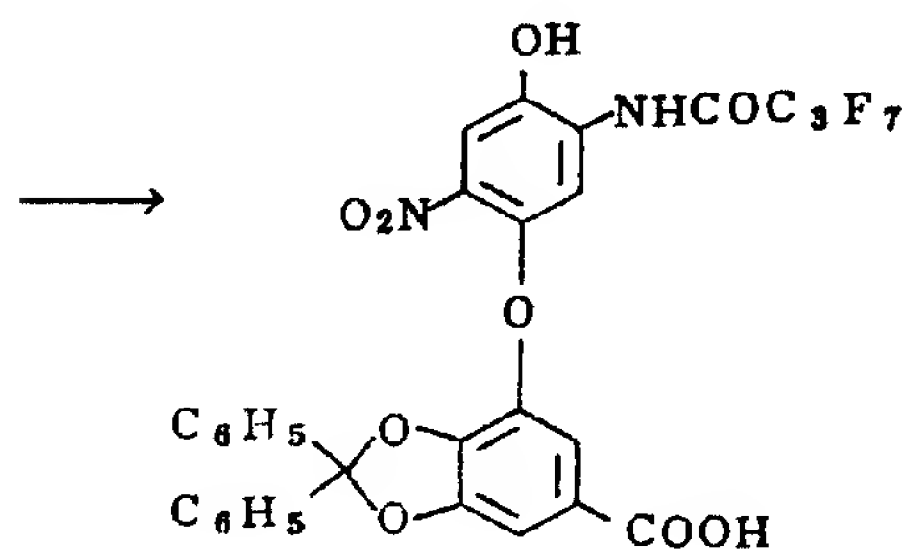
10

合成例 例示化合物(1)の合成

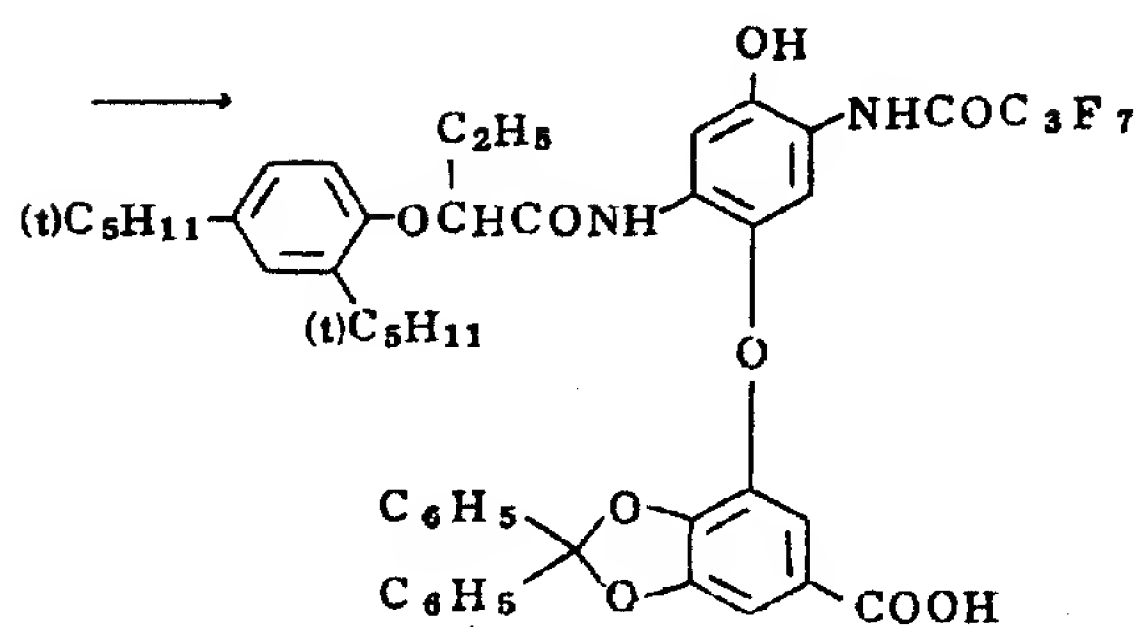
以下の合成ルートにより合成した。



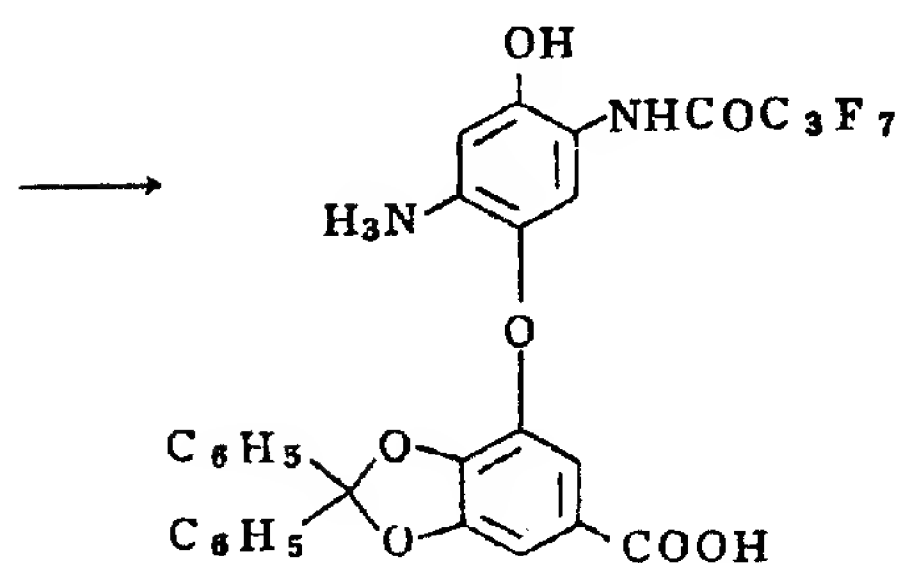
11



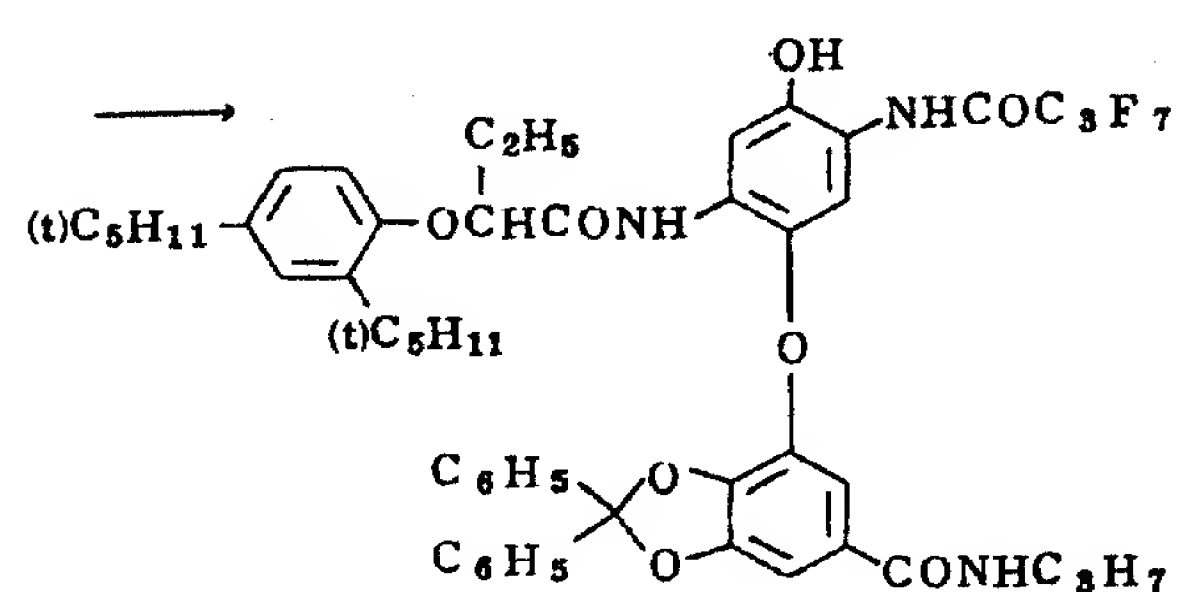
12



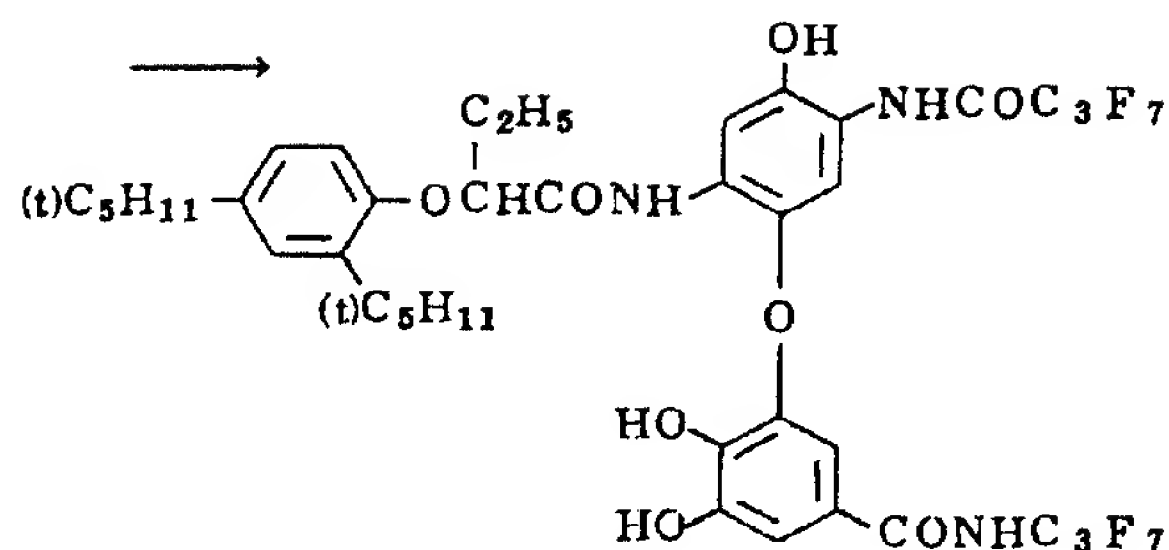
14



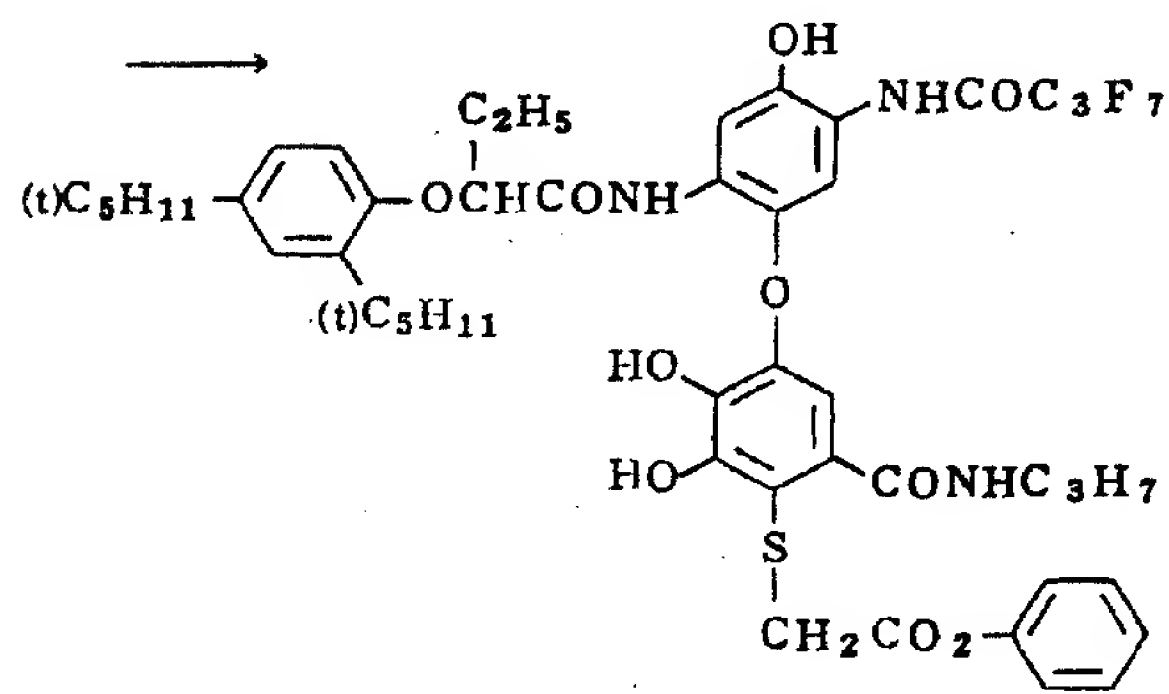
13



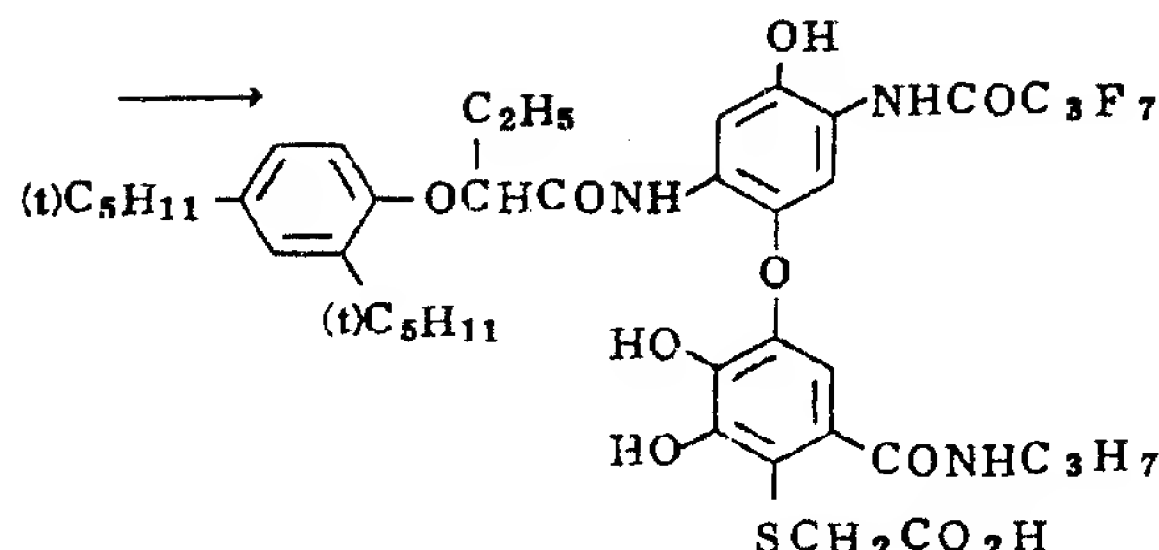
15



16



17



(例示化合物(1))

① 第1工程(化合物10の合成)

9 (J. Am. Chem. Soc., 81, 4606 (1959) に記載の方法により合成した)、147.7g、水酸化カリウム24.6gおよび水15mlをトルエン18に加え1時間加熱還流した。水およびトルエンを共沸で留去した。残渣にN,N-ジメチルホルムアミド500ml、1.70g、塩化第一銅0.5gを加え120°Cで4時間反応させた。室温に冷却した後塩酸12ml、水150mlおよびメタノール500mlを加えた。析出した結晶を口取することにより10を120g得た。

② 第2工程(化合物11の合成)

10の55.9gをエタノール300mlと水100mlの混合溶媒に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの31.4gを加え6時間加熱還流した。室温にまで冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸エチル500mlを加え分液ロートに移し水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去した。残渣(46.2g)を全量次工程に用いた。

③ 第3工程(化合物12の合成)

段階②で得た化合物11の46.2gを酢酸エチル500mlに溶解した。室温で無水ヘプタフルオロブタン酸の47.3gを滴下した。40分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加え中和した。分液ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去し残渣にクロロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去し口液を濃縮することにより化合物12の52.5gを得た。これを全量次工程に用いた。

④ 第4工程(化合物13の合成)

前記で得た化合物12の52.5g、還元鉄5

3g、塩化アンモニウム3g、酢酸3mlをイソプロパノール280mlと水40mlの混合溶媒に加え1時間加熱還流した。熱いうちに口過し口液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮をとめ冷却した。析出した結晶を口別することにより45.2gの化合物13を得た。

⑤ 第5工程(化合物14の合成)

化合物13の45.2gをアセトニトリル500mlに加え加熱還流下2-(2,4-ジ-tert-ブシルフェノキシ)ブタノイルクロリドの28.3gを滴下した。30分間還流下反応させた後室温にまで冷却し酢酸エチル500mlを加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとn-ヘキサンより再結晶し14の56.7gを得た。

⑥ 第6工程(化合物15の合成)

14の56.7gをテトラヒドロフラン250ml、アセトニトリル250mlにN,N-ジメチルホルムアミド10mlの混合溶媒に加え室温でチオニルクロリド42.4gを滴下した。30分間反応さ

せた後 -10°C に冷却した。この溶液にプロピルアミン67.7gを 0°C 以下に保ちながら滴下した。30分間その温度で反応させた後酢酸エチルを加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒より再結晶することにより45.2gの15を得た。

⑦ 第7工程(化合物16の合成)

15の45.2gをメタノール300mlと塩酸15mlの混合溶媒に加え1時間加熱還流した。室温に冷却後水200mlを加え析出した結晶を口取することにより28.6gの16を得た。

⑧ 第8工程(化合物17の合成)

16の28.6gをテトラヒドロフラン600mlに加え -10°C に冷却し塩化アルミニウム4.6gを加えた。この溶液にフェノキシカルボニルメチルスルフェニルクロリド8.4gを含有するジクロロメタン溶液600mlを滴下した。30分間 -10°C で反応させた後酢酸エチルおよび水を加えた。分液ロートにて油層を分離し水洗した。

本発明のカプラーは乳剤層および非感光性中間層に添加することができる。好ましくは乳剤層に含有させるのがよい。多量に添加する場合は非感光性中間層に添加すると感度低下等の副作用が少なく済む。

添加量としては全塗布銀量の0.01モル%~100モル%、好ましくは0.1モル%~50モル%で、特に好ましくは1モル%~20モル%である。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀もしくは沃塩臭化銀で

油層をとり減圧で溶媒を留去し残渣をヘキサンとエタノールの混合溶媒より再結晶することにより目的の化合物17の24gを得た。

⑨ 第9工程(例示化合物1)の合成)

前記工程で得た17の24gを、25g水酸化カリウムを溶解させた10%含水イソプロパノールに溶解させ3時間室温で反応させた。反応液が酸性になるまで希塩酸を加え酢酸エチルにより抽出した。溶媒を減圧で留去した後、残渣をクロロホルムとヘキサンで再結晶することにより目的とする例示化合物(1)を13.4g得た。

ある。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD)、版17643(1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"および同、版18716(1979年11月)、648頁、クラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤

化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。米国特許第3, 574, 628号、同第3, 655, 394号および英国特許第1, 413, 748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁 (1970年)；米国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号および英国特

許第2, 112, 157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行つたものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー61/7643および同61/8716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に記載箇所を示した。

添加剤種類	RD/7643	RD/8716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄
6 光吸収剤、フ ィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁左欄	650頁左~右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、表 面活性剤	26~27頁	同上
13 スタチック防 止剤	27頁	同上

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) 61/7643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号等に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては、5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャー624220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー624230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 54

0, 654号等に記載のものが特に好ましい。

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、欧州特許第161, 626A号等に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラードットカプラーは、リサーチ・テクノロジヤー社/7643のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第

を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号等に記載のDIRレドツクメ化合物放出カプラー、欧州特許第173, 302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー等が挙げられる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料中に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199,

4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、英国特許第2, 102, 173号等に記載されている。

カップリングに伴つて写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD/7643、VII～F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米国特許第4, 248, 962号に記載されたものが好ましい。

現像時に、画像状に造核剤もしくは現像促進剤

363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、7643の28頁および同、78716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従つたカラー写真感光材料は、前述のRD、7643の28～29頁および同、78716の651左欄～右欄に記載された通常の方法によつて現像処理することができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、発色現像後、水洗することなしに漂白定着浴中で処理することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流

等の補充方式、その他種々の条件によつて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ

(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers) 第64巻、p. 248-253 (1955年5月号)に記載の方法で求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、この様な問題の解決策として、特願昭61-131632号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾン化合物やサイアペンダゾール類、塩

リデン-1, ノージホスホン酸、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ビスマス化合物、アンモニウム化合物等を含有する安定浴が好ましく用いられる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴をあげることができる。

次に本発明に使用できるリンス浴又は安定浴について、詳細を説明する。

リンス浴又は安定浴と定着能を有する浴との間には必要に応じて行なり短時間の水洗やリンスが存在してもよい。本発明における“定着能を有する浴”とは、主に従来の漂白定着浴や定着浴を示し、これらの浴には後述するようにチオ硫酸塩を含有するのが好ましい。

上記リンス浴とは、カラー感光材料に付着又は吸蔵された処理液成分、並びに処理後の写真性能、画像の安定性を確保するために除去されるべきカラー感光材料の構成成分を洗い出すことを主目的

素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。

更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によつて処理することもできる。この様な安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同59-18434号、同60-220345号、同60-238832号、同60-239784号、同60-239749号、同61-4054号、同61-118749号等に記載の公知の方法は、すべて用いることができる。特に、ノ-ヒドロキシエチ

とした浴である。

又、安定浴とは上記リンス浴としての機能に加え、更にリンス浴では得ることのできない画像安定化機能を付与された浴を指すもので、例えば、ホルマリンを含む浴などがこれに相当する。また前浴からの持ち込み量とは、感光材料に付着並びに吸蔵されてリンス浴に混入する前浴の容量を意味し、リンス浴に入る直前に採取したカラー感光材料を水に浸漬して前浴成分を抽出し、抽出液中の前浴成分量を測定することによつて算出し得る。

本発明のリンス浴又は安定浴は、通常2段以上の向流方式が好ましく、補充量は感光材料単位面積当り前浴からの持ち込み量の0.5~50倍、好ましくは1.0~30倍と通常の水洗水量の1/10以下である。

本発明のリンス浴又は安定浴中には、水アカの発生や処理後の感光材料に発生するカビの防止のため、種々の防バクテリア剤、防カビ剤を含有させることもできる。これらの防バクテリア剤、防カビ剤の例としては特開昭57-157244号

及び同 58-105/45 号に示されるような、チアゾリルベンズイミダゾール系化合物、あるいは特開昭 57-8542 号に示されるようなイソチアゾン系化合物、あるいはトリクロロフェノールに代表されるようなクロロフェノール系化合物、あるいはプロモフェノール系化合物、あるいは、有機スズや有機亜鉛化合物、あるいは、チオシアン酸やイソチオシアン酸系の化合物、あるいは、酸アミド系化合物、あるいはダイアジンやトリアジン系化合物、あるいは、チオ尿素系化合物、ベンゾトリアゾールアルキルグアニジン化合物、あるいは、ベンズアルコニウムクロライドに代表されるような 4 級アンモニウム塩、あるいは、ペニシリンに代表されるような抗生物質等、ジャーナル・アンティバクテリア・アンド・アンティファングス・エイジェント (J. Antibact. Antifung. Agents) Vol. 1、頁 5、p-207~223 (1983) に記載の汎用の防バイ剤を 1 種以上併用してもよい。

又、特開昭 48-83820 号に記載の種々の

用いたものが適している。圧力は 20 Kg/cm^2 以下のものが騒音が小さく使用しやすい。

この様なイオン交換樹脂や逆浸透処理装置によつて、カルシウム、マグネシウムを低減させた水は、バクテリアやカビの繁殖が少なく、本発明と組合せることによつて、良好な結果をもたらすものである。

本発明のリンス浴又は安定浴には、液安定性の点から特に、キレート剤を添加することが好ましい。キレート剤としては、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸等をあげることができる。

(実施例)

以下に本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料 10/1 を作成した。

(感光層の組成)

殺菌剤も用いることができる。

リンス液又は安定化液には、軟水化処理した水を使用することができる。軟水化処理の方法としては、イオン交換樹脂又は逆浸透装置を使用することが挙げられる。

イオン交換樹脂としては、交換基の対イオンがナトリウムであるナトリウム型強酸性カチオン交換樹脂が好ましく、又、H 型強酸性カチオン交換樹脂、アンモニウム型強酸カチオン交換樹脂も使用できる。更に H 型強酸性カチオン交換樹脂と OH 型強塩基性アニオン交換樹脂を併用することも好ましい。樹脂基体としては、スチレン、ジビニルベンゼンの共重合体が好ましく、特に製造時のジビニルベンゼン仕込量が全モノマー仕込量の 4~16% (w/w) のものが好ましい。

このようなイオン交換樹脂の例として、三菱化成佛製商品名ダイヤイオン SK-1/B 又は PK-2/6 等を挙げることができる。

逆浸透装置としては、種々のものを用い得るが、酢酸セルロース又はポリエーテルサルホンの膜を

また増感色素については同一層内のハロゲン化銀 1 モルあたりのモル数で示した。

第 1 層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	0.2g/m ²
ゼラチン	1.3g/m ²
カラードカプラー C-1	0.06g/m ²
紫外線吸収剤 UV-1	0.1g/m ²
同上 UV-2	0.2g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1	0.01cc/m ²
同上 Oil-2	0.01cc/m ²

第 2 層 (中間層)

微粒子臭化銀	
(平均粒径 0.07 μ) 0.15g/m ²
ゼラチン 1.0g/m ²
カラードカプラー C-2 0.02g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1 0.01cc/m ²

第 3 層 (低感度赤感乳剤層)

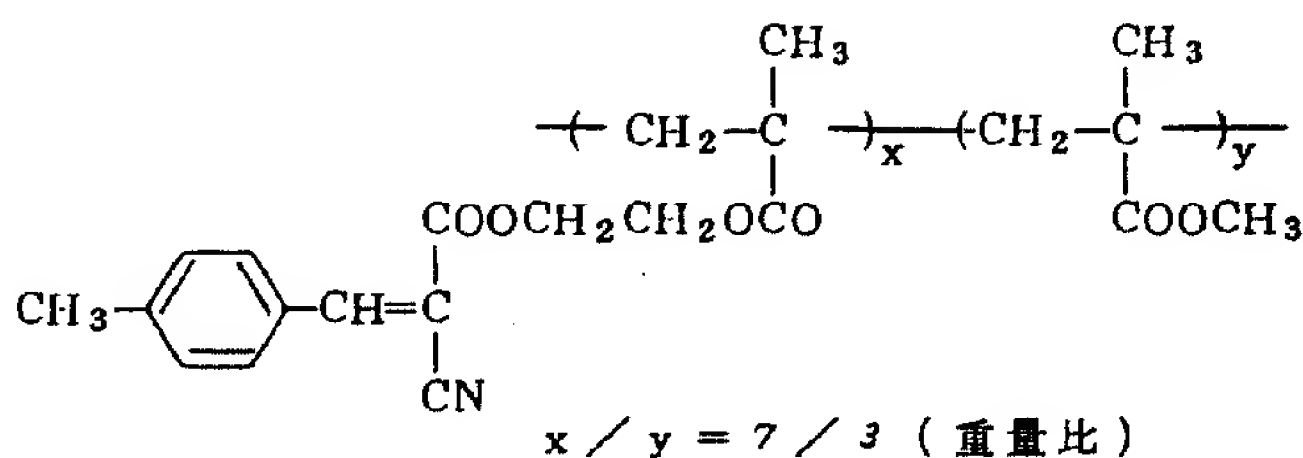
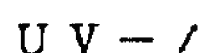
沃臭化銀乳剤 (沃化銀 2 モル%)	
平均粒径 0.3 μ 銀 0.4g/m ²
ゼラチン 0.6g/m ²

増感色素 I 1.0×10^{-4}	高沸点有機溶媒 Oil-3 $0.0200 / m^2$
増感色素 II 3.0×10^{-4}	第 5 層 (高感度赤感乳剤層)	
増感色素 III 1×10^{-5}	沃臭化銀乳剤 (沃化銀 10 モル %、	
カプラー C-3 $0.069 / m^2$	平均粒径 0.7μ) 銀 $1.09 / m^2$
カプラー C-4 $0.069 / m^2$	ゼラチン $1.09 / m^2$
カプラー C-8 $0.049 / m^2$	増感色素 I 1×10^{-4}
カプラー C-2 $0.039 / m^2$	増感色素 II 3×10^{-4}
高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.0300 / m^2$	増感色素 III 1×10^{-5}
同上 Oil-3 $0.01200 / m^2$	カプラー C-6 $0.059 / m^2$
第 4 層 (中感度赤感乳剤層)		カプラー C-7 $0.19 / m^2$
沃臭化銀乳剤 (沃化銀 5 モル %、		高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.0100 / m^2$
平均粒径 0.5μ) $0.79 / m^2$	同上 Oil-2 $0.0500 / m^2$
増感色素 I 1×10^{-4}	第 6 層 (中間層)	
増感色素 II 3×10^{-4}	ゼラチン $1.09 / m^2$
増感色素 III 1×10^{-5}	化合物 Cpd-A $0.039 / m^2$
カプラー C-3 $0.249 / m^2$	高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.0500 / m$
カプラー C-4 $0.249 / m^2$	第 7 層 (低感度緑感乳剤層)	
カプラー C-8 $0.049 / m^2$	沃臭化銀乳剤 (沃化銀 4 モル %、	
カプラー C-2 $0.049 / m^2$	平均粒径 0.3μ) $0.309 / m$
高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.1500 / m^2$	増感色素 IV 5×10^{-4}
増感色素 VI 0.3×10^{-4}	平均粒径 0.7μ) 銀 $0.859 / m^2$
増感色素 V 2×10^{-4}	ゼラチン $1.09 / m^2$
ゼラチン $1.09 / m^2$	増感色素 VII 3.5×10^{-4}
カプラー C-9 $0.29 / m^2$	増感色素 VIII 1.4×10^{-4}
カプラー C-5 $0.039 / m^2$	カプラー C-11 $0.019 / m^2$
カプラー C-1 $0.039 / m^2$	カプラー C-12 $0.039 / m^2$
高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.500 / m^2$	カプラー C-13 $0.209 / m^2$
第 8 層 (中感度緑感乳剤層)		カプラー C-1 $0.029 / m^2$
沃臭化銀乳剤 (沃化銀 5 モル %、		カプラー C-15 $0.029 / m^2$
平均粒径 0.5μ) $0.49 / m^2$	高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.2000 / m^2$
増感色素 IV 5×10^{-4}	同上 Oil-2 $0.0500 / m^2$
増感色素 V 2×10^{-4}	第 10 層 (イエローフィルター層)	
増感色素 VI 0.3×10^{-4}	ゼラチン $1.29 / m^2$
カプラー C-9 $0.259 / m^2$	黄色コロイド銀 $0.089 / m^2$
カプラー C-1 $0.039 / m^2$	化合物 Cpd-B $0.19 / m^2$
カプラー C-10 $0.0159 / m^2$	高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.300 / m^2$
カプラー C-5 $0.019 / m^2$	第 11 層 (低感度青感乳剤層)	
高沸点有機溶媒 Oil-1 $0.200 / m^2$	単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 4 モル %、	
第 9 層 (高感度緑感乳剤層)		平均粒径 0.3μ) 銀 $0.49 / m^2$
沃臭化銀乳剤 (沃化銀 6 モル %、		ゼラチン $1.09 / m^2$

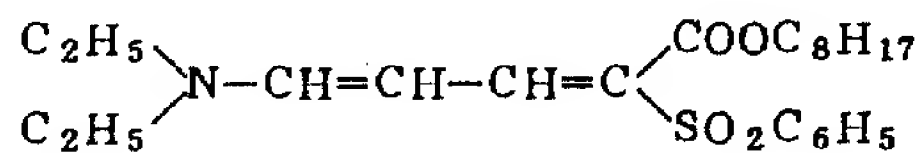
増感色素Ⅹ 2×10^{-4}	ゼラチン 0.45g / m ²
カプラー C-14 0.9g / m ²	ポリメチルメタアクリレート粒子	
カプラー C-5 0.07g / m ²	(直径1.5μ) 0.2g / m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1 0.20g / m ²	硬膜剤 H-1 0.4g / m ²
第1層 (高感度青感乳剤層)		ホルムアルデヒドスカベンジャー S-1 0.5g / m ²
沃臭化銀 (沃化銀10モル%、		ホルムアルデヒドスカベンジャー S-2 0.5g / m ²
平均粒径1.5μ) 銀0.5g / m ²		
ゼラチン 0.6g / m ²	各層には上記の成分の他に、界面活性剤を塗布	
増感色素Ⅹ 1×10^{-4}	助剤として添加した。以上のようにして作成した	
カプラー C-14 0.25g / m ²	試料を試料101とした。	
高沸点有機溶媒 Oil-1 0.070g / m ²	次に本発明に用いた化合物の化学構造式または	
第1層 (第1保護層)		化学名を下に示した：	
ゼラチン 0.8g / m ²		
紫外線吸収剤 UV-1 0.1g / m ²		
同上 UV-2 0.2g / m ²		
高沸点有機溶媒 Oil-1 0.010g / m ²		
同上 Oil-2 0.010g / m ²		
第1層 (第2保護層)			
微粒子臭化銀 (平均粒径0.07μ)			
 0.5g / m ²		

各層には上記の成分の他に、界面活性剤を塗布助剤として添加した。以上のようにして作成した試料を試料101とした。

次に本発明に用いた化合物の化学構造式または化学名を下に示した：



U V - 2

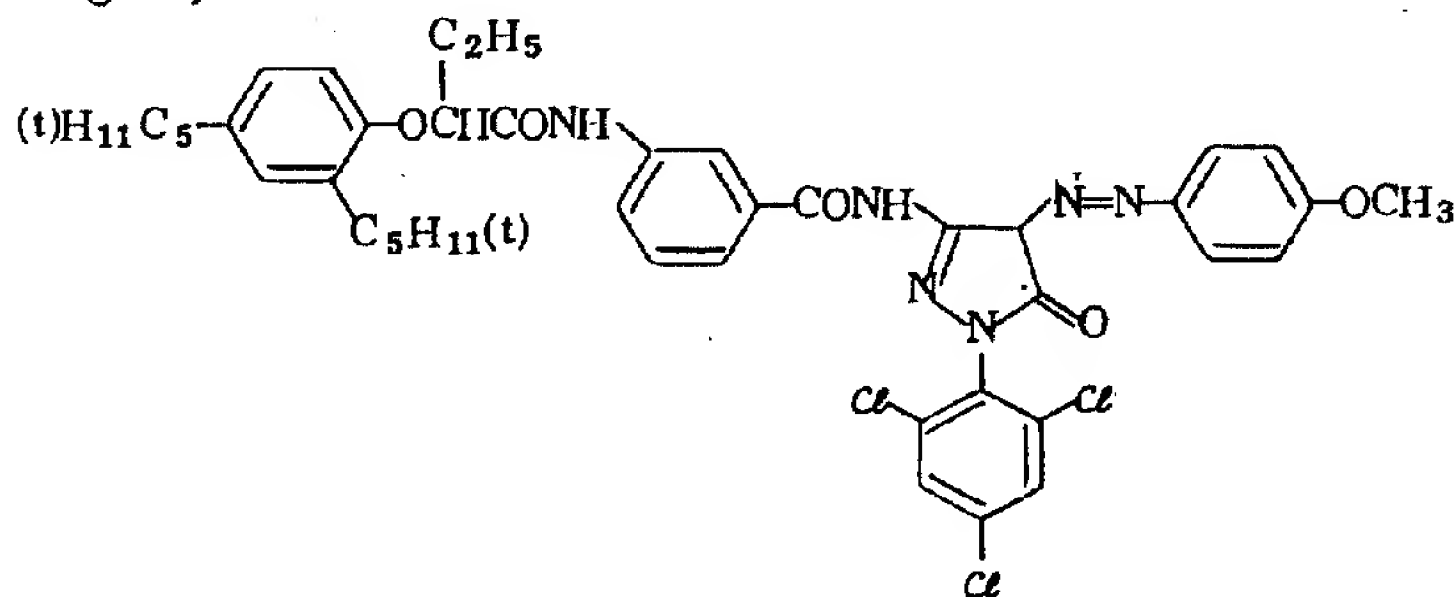


O i l - / リン酸トリクレジル

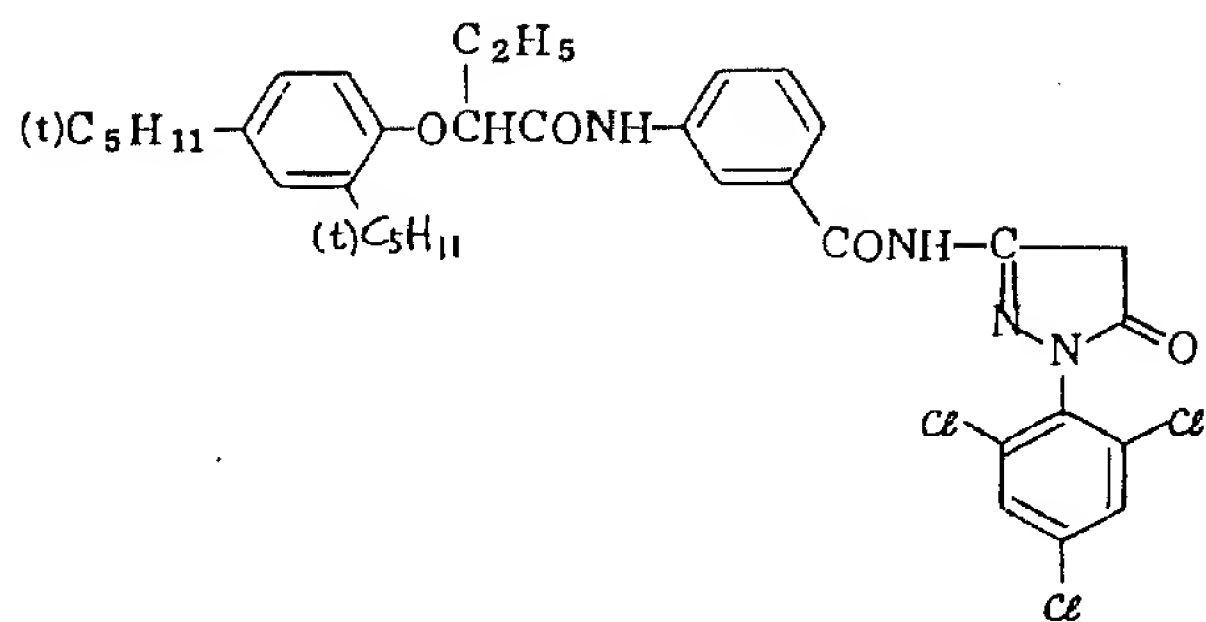
011-2 フタル酸ジブチル

Oil-3 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)

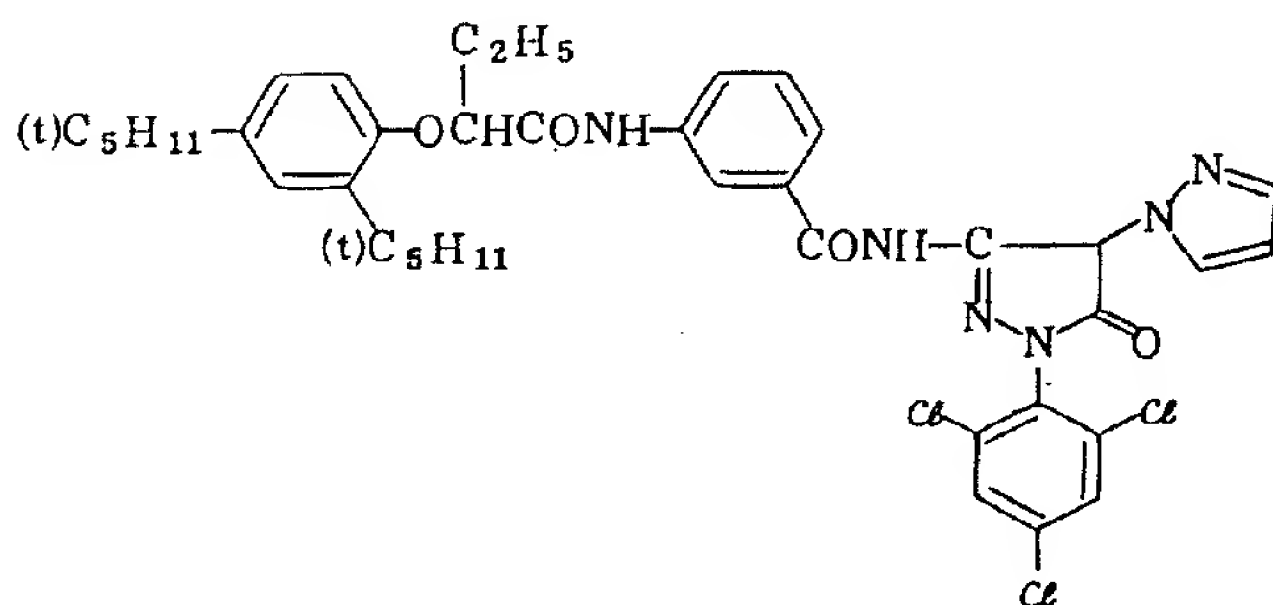
C - /



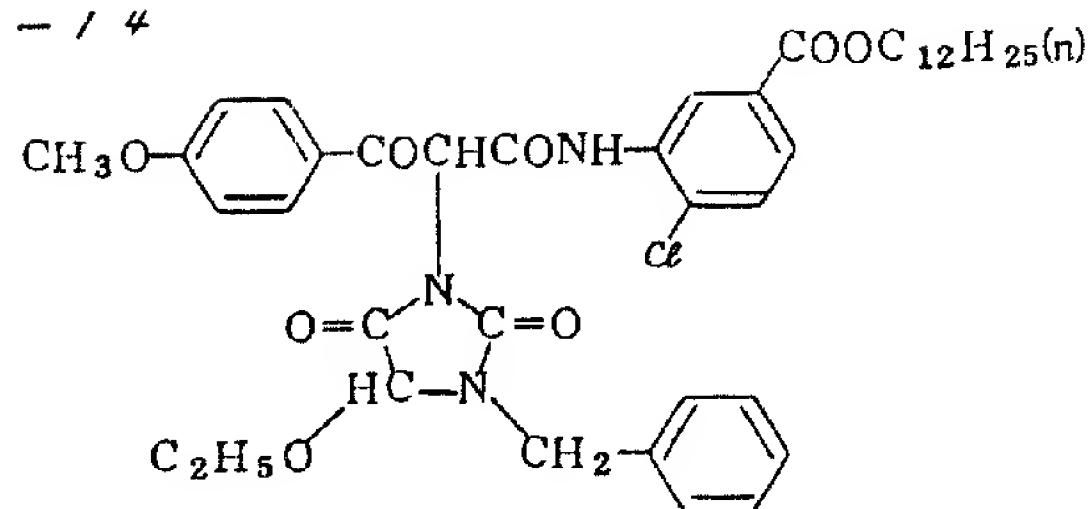
C - / 2



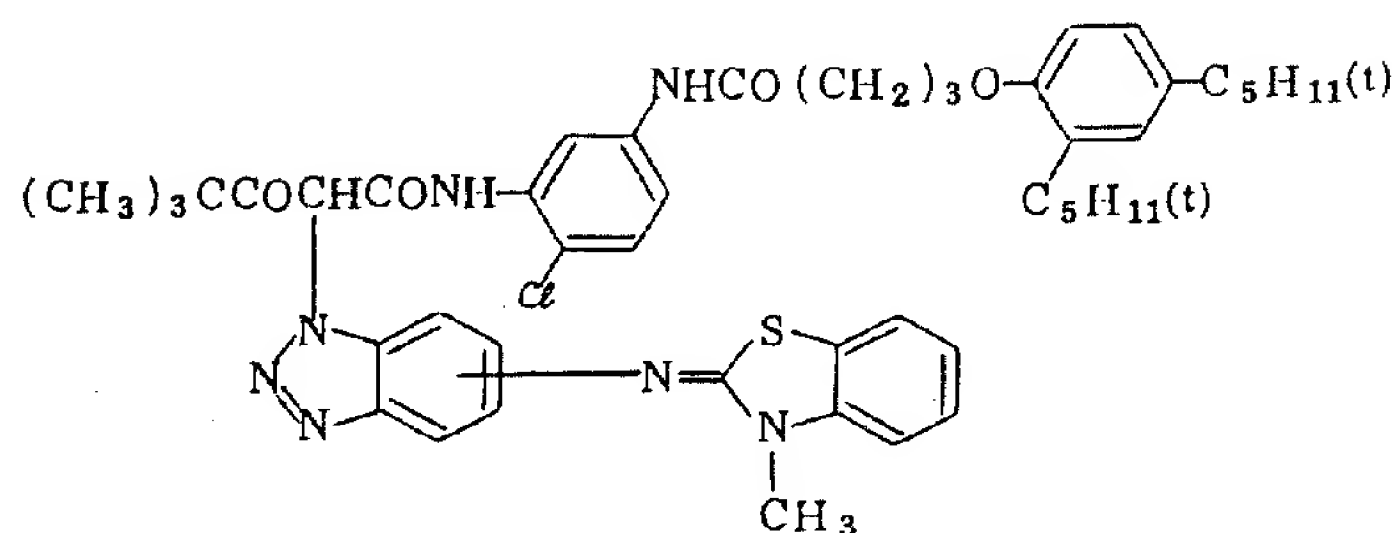
C - / 3



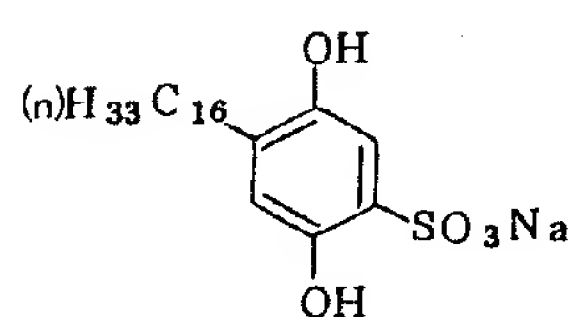
C - / 4



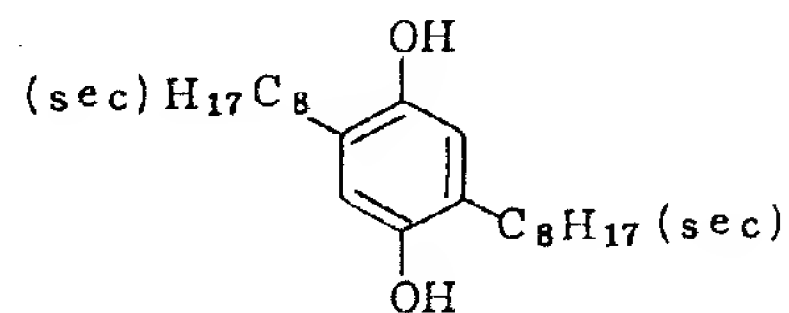
C - / 5



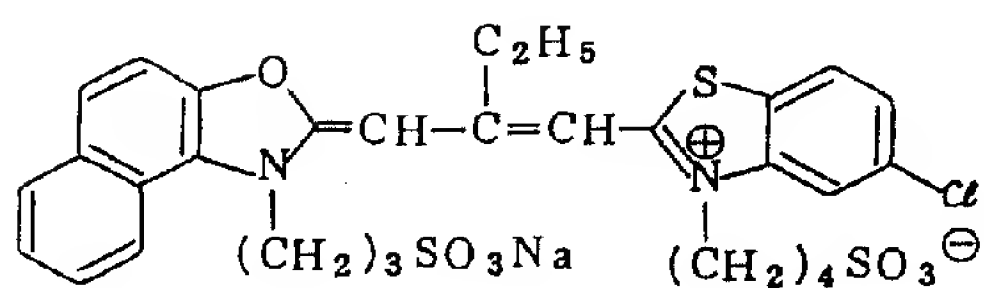
Cpd A



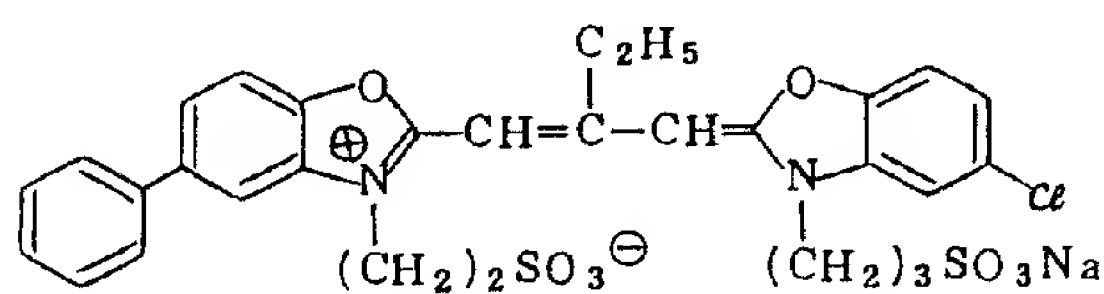
Cpd B



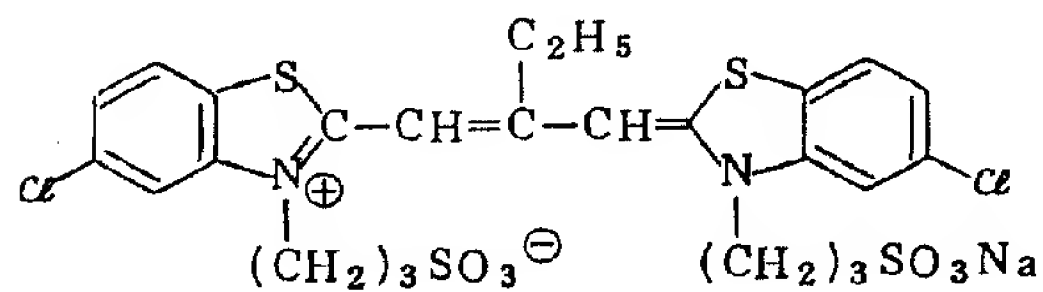
増感色素 I



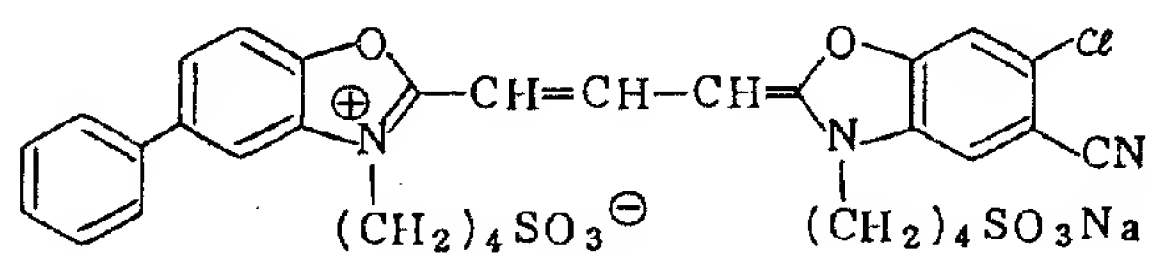
増感色素 IV



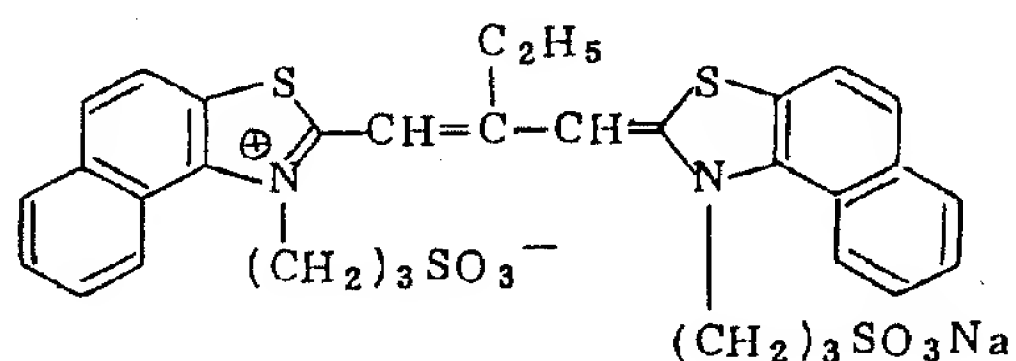
増感色素 II



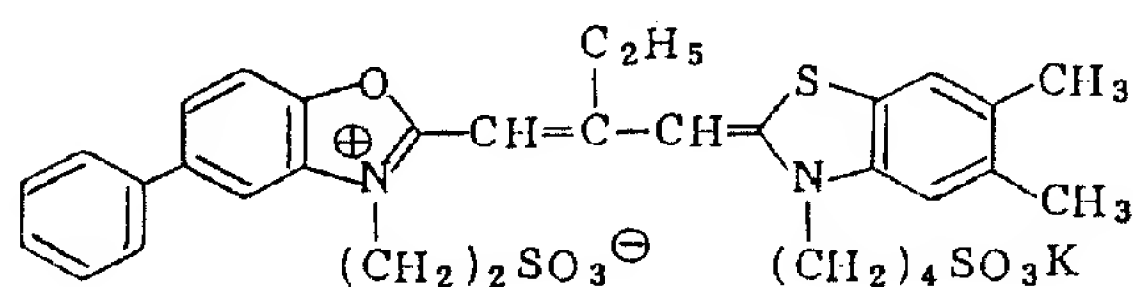
増感色素 V



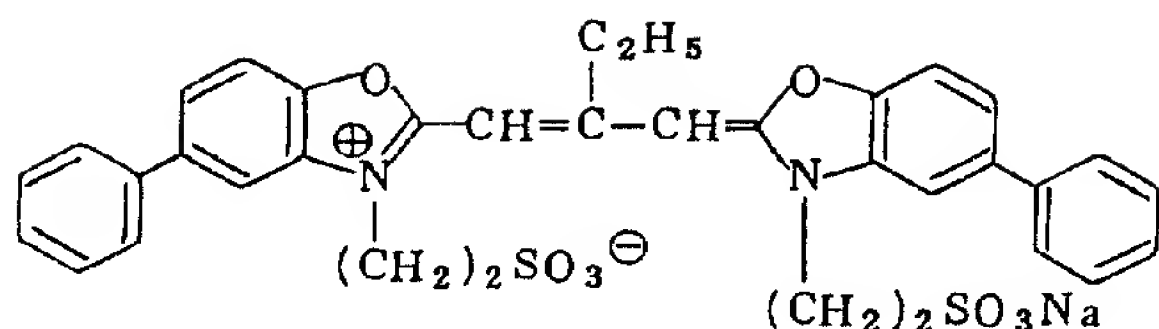
増感色素 III



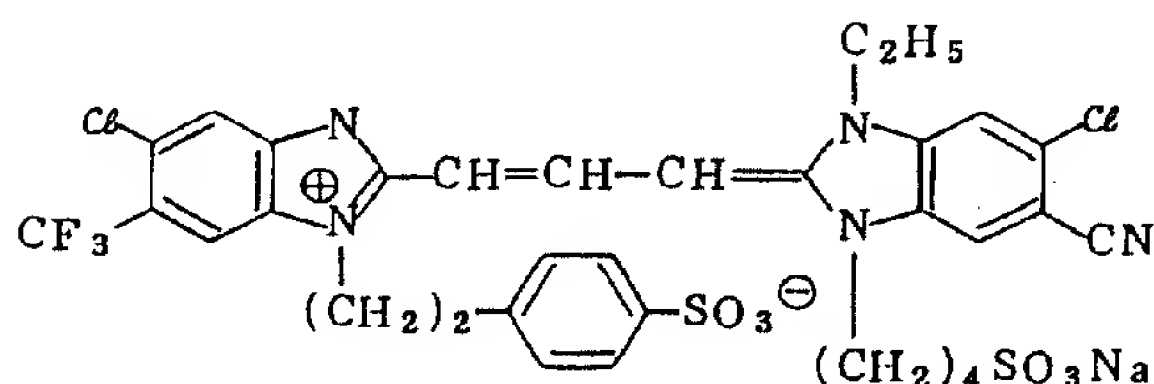
増感色素 VI



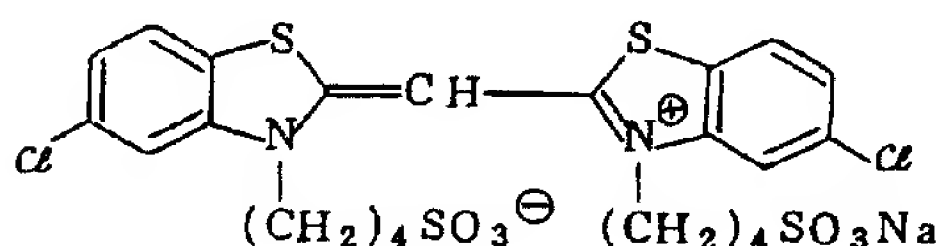
増感色素Ⅶ



増感色素Ⅶ



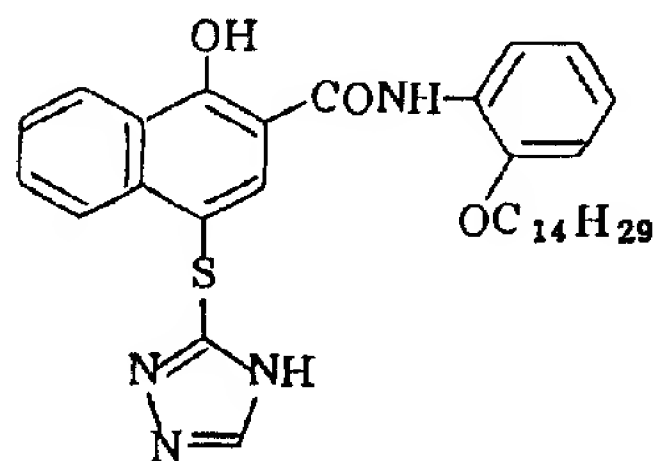
増感色素Ⅸ



現像済の試料の残留銀量を蛍光X線で分析した結果を表1に示した。

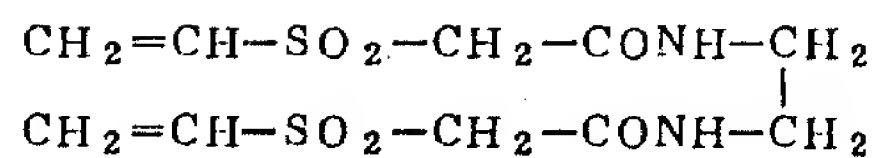
本発明のカプラーを用いた場合はランニング状態においても十分に脱銀促進効果を発揮していることがわかる。

比較カプラーA

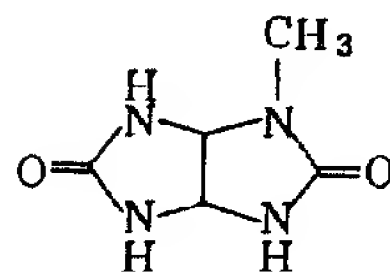


リサーチディスクロージャー版
11449 (1973) に記載
の化合物

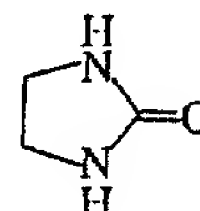
H-1



S-1



S-2



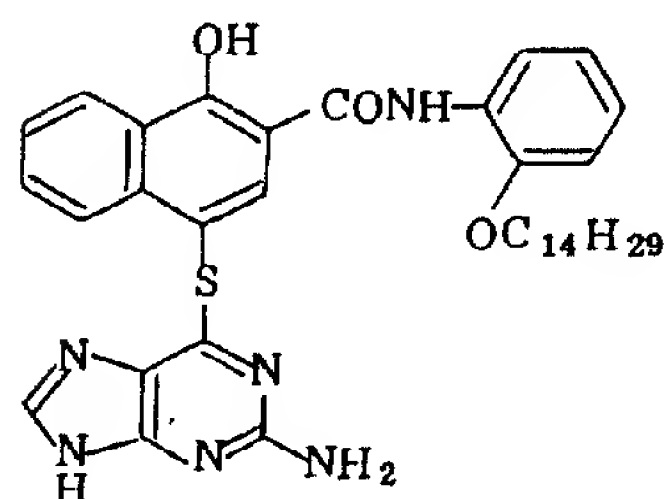
以上の如くして作製した試料を101とした。

試料102~110の作製

試料101において第3層、第4層のカプラーC-3のかわりに表1に示したカプラーに等モルおきかえた以外試料101と同様に作成した。

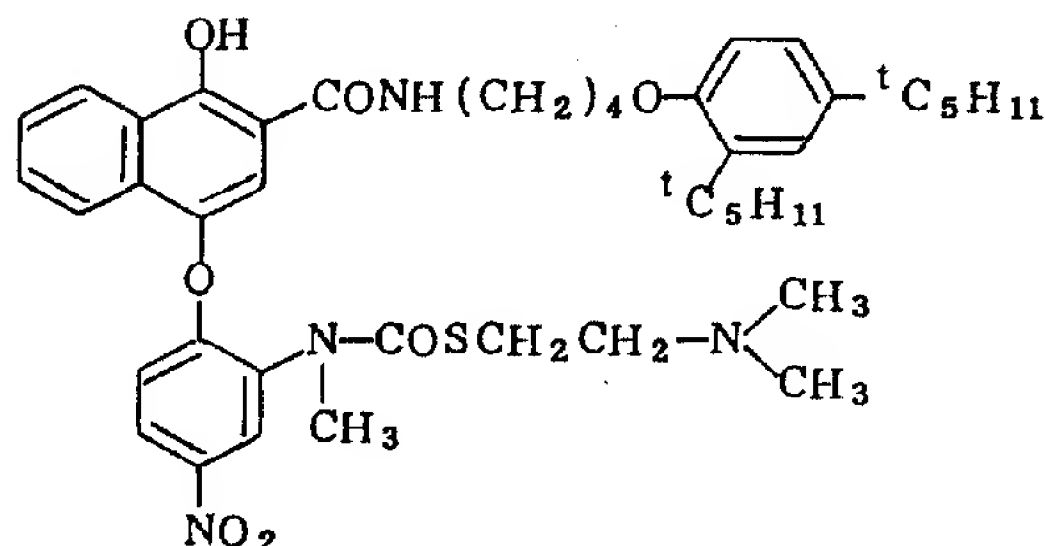
試料101~110を35%巾に裁断したのち標準的な被写体を撮影し、下記処理工程(I)~(III)を通して各々500mのランニングテストをおこなった。ランニング終了後、試料101~110を白光で20CMSの露光を与え、下記現像処理をおこなった。

比較カプラーB



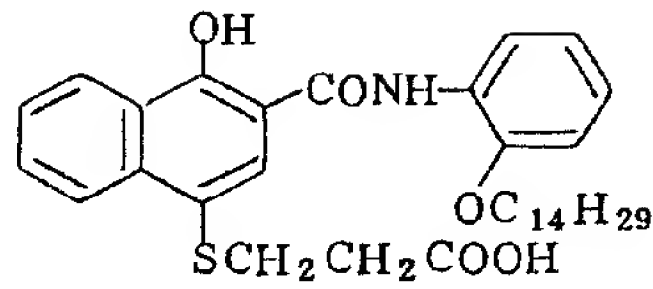
リサーチディスクロージャー版
11449 (1973) に記載
の化合物

比較カプラーC



特開昭61-201247に記載の化合物

比較カプラー D



特開昭61-201247に記載の化合物

表-5 処理工程 (I) (温度38°C)

工 程	処 理 (I)	
	時 間	補充量 ☆
発色現像	3分15秒	15 ml
漂 白	3分00秒	5 ml
定 着	4分00秒	30 ml
安 定 ①	30秒	—
安 定 ②	30秒	—
安 定 ③	30秒	30 ml
乾 燥	1分30秒 50°C	—

☆ 3.5% 巾 / m 当り

上記処理工程において、安定①、②、③は③→

<漂白液>

	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン	50	60
四酢酸第2鉄アンモニウム塩		
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄アンモニウム塩	60	72
硝酸アンモニウム	10.0	12.0 g
臭化アンモニウム	150 g	170 g
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	6.0	5.8

<定着液>

	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1.0	1.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
重亜硫酸ナトリウム	4.6	5.8
チオ硫酸アンモニウム		
水溶液 (70%)	175 ml	200 ml

②→①への向流方式とした。又、定着液の水洗タンクへの持ち込み量は1m当り2mlであつた。

<発色現像液>

	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレン	1.0	2.0
トリアミン五酢酸		
ノ-ヒドロキシ	2.0	3.3
エチリデン -ノ-		
ノ-ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
炭酸カリウム	30.0	38.0
臭化カリウム	1.4	—
沃化カリウム	1.3 mg	—
ヒドロキシアミン	2.4	3.2
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	7.2
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	10.00	10.05

水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	6.6	6.6

<安定液>

	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37% w/v)	2.0 ml	3.0 ml
ポリオキシエチレン-10-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.3	0.45
5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.03	0.045
水を加えて	1ℓ	1ℓ

処理工程 (Ⅱ) (温度 38 °C)

工 程	処理 (Ⅱ)	
	処理時間	補充量 ☆
発色現像	3分15秒	15 ml
漂 白	1分00秒	10 ml
漂白定着	3分15秒	15 ml
水洗 ①	40秒	—
水洗 ②	1分00秒	1200 ml
安 定	20秒	15 ml
乾 燥	1分15秒 (60 °C)	—

☆ 補充量は35%巾1m長さ当り

上記処理工程において、水洗①と②は、②から①への向流水洗方式とした。次に、各処理液の組成を記す。

<発色現像液>

	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレン	1.0	1.1
トリアミン五酢酸		

リウム塩

硝酸アンモニウム	10.0 g
臭化アンモニウム	100.0 g

アンモニア水を加えて	pH 6.3
水を加えて	1.0 l

<漂白定着液> 母液・補充液共通

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	50.0 g
アンモニウム塩	
エチレンジアミン四酢酸二ナト	5.0 g
リウム塩	
亜硫酸ナトリウム	12.0 g
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	240 ml
アンモニア水を加えて	pH 7.3
水を加えて	1 l

ノ-ヒドロキシエチ	2.0	2.2
リデン-1,1-		
ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.9
炭酸カリウム	30.0	42.0
臭化カリウム	1.6	—
沃化カリウム	2.0 mg	—
ヒドロキシアミン	2.4	3.6
4-(N-エチル-	5.0	7.3
N-β-ヒドロキ シエチルアミノ)		
-2-メチルアニ リン硫酸塩		
水を加えて	1 l	1 l
pH	10.00	10.05

<漂白液> 母液・補充液共通

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	120.0 g
アンモニウム塩	
エチレンジアミン四酢酸二ナト	10.0 g

<水洗水>

水洗水としては、水道水をNa型強酸性カチオン交換樹脂(三菱化成㈱製 ダイヤイオンSK-1B)を充てんしたカラムに通水し、カルシウム2mg/l、マグネシウム1.2mg/lの水質にしたものを用いた。

<安定液>

処理工程 (Ⅰ) と同じ

処理工程 (Ⅲ) (温度 38 °C)

工 程	処理時間	タンク容量	補充量 *
発色現像	3分15秒	8 l	15 ml
漂白定着	2分30秒	8 l	25 ml
水洗 ①	20秒	4 l	3段向流方式
水洗 ②	20秒	4 l	
水洗 ③	20秒	4 l	
安 定	20秒	4 l	10 ml

* 感光材料35%巾1m長さ当り

<発色現像液>

	母液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン	1.0	1.2
五酢酸		
ノ-ヒドロキシエチリ	2.0	2.4
デン-1,ノ-ジホ		
スホン酸		
亜硫酸ナトリウム	2.0	4.8
炭酸カリウム	35.0	45.0
臭化カリウム	1.6	—
沃化カリウム	2.0 mg	—
ヒドロキシルアミン	2.0	3.6
4-(N-エチル-	5.0	7.5
N-β-ヒドロキ		
シエチルアミノ)		
-2-メチルアニ		
リン硫酸塩		
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH(水酸化カリウ	10.20	10.35
ムを用いて)		

pH 6.7 6.5

<水洗水>

以下の3種類を用いた。

(1)水道水

カルシウム 26 mg/ℓ
 マグネシウム 9 mg/ℓ
 pH 7.2

(2)イオン交換処理水

三菱化成(株)製強酸性カチオン交換樹脂(Na形)
 を用いて上記水道水を処理し、下記水質とした。
 カルシウム 1.1 mg/ℓ
 マグネシウム 0.5 mg/ℓ
 pH 6.6

(3)キレート剤添加した水道水

前記水道水に、エチレンジアミン四酢酸二・
 ナトリウム塩を500 mg/ℓ添加した。
 pH 6.7

以上記載の如くの工程及び処理液にて、実施し
 た。

<漂白定着液>

	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四	40	45
酢酸第2鉄アンモ		
ニウム塩		
ジエチレントリアミ	40	45
ン五酢酸第2鉄ア		
ンモニウム塩		
エチレンジアミン四	10	10
酢酸二・ナトリウ		
ム塩		
亜硫酸ナトリウム	15	20
チオ硫酸アンモニウ	240	270
ム水溶液(70%w/v)		
アンモニア水(26%)	14 ml	12 ml
水を加えて	1ℓ	1ℓ

表 1

試料 No	第3、第4層に おけるカプラー No	残留銀量 (mg / m^2)		
		処理工程 (I)	(II)	(III)
101 (control)	C-3	45	48	52
102 (比較例)	A	32	34	36
103	B	31	34	37
104	C	35	37	40
105	D	34	38	42
106 (本発明)	(2)	11	18	20
107	(11)	13	15	22
108	(13)	14	16	19
109	(20)	14	20	23
110	(21)	10	16	18

実用上は残留銀量が $30 \text{ mg} / \text{m}^2$ をこえると色再現及び／又は階調バランス上大きく性能が劣化することが知られている。上表で明らかなように本発明の化合物を用いると、迅速処理においてもいずれも実用上支障のない範囲であることがわかる。

実施例2

実施例1と同様な支持体に下記の各層よりなる多層感光材料を作製し、試料201とした。

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	0.2
ゼラチン	1.0
紫外線吸収 U.V-1	0.2
高沸点有機溶媒 OIL-1	0.02

第2層 (中間層)

微粒子臭化銀 (平均粒径 0.07μ)	0.15
ゼラチン	1.0

第3層 (低感度赤感乳剤層)

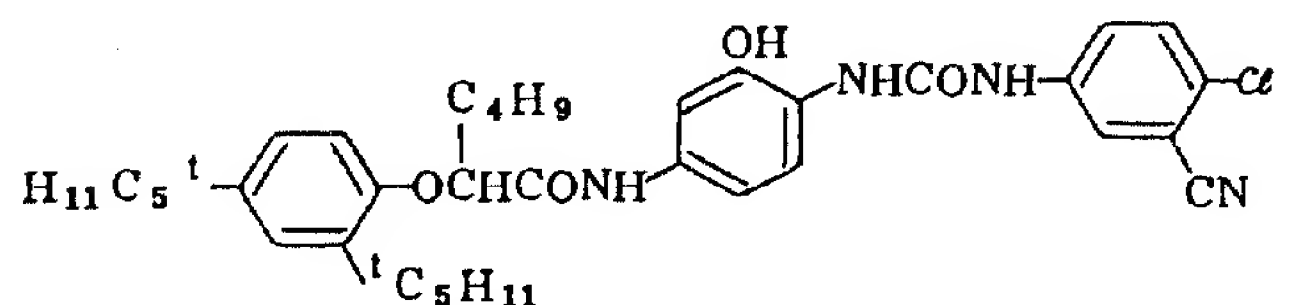
沃臭化銀乳剤 (沃化銀2モル%、平均粒径 0.3μ)	1.5
-------------------------------------	-----

ゼラチン	0.9
増感色素 A	1.0×10^{-4}
増感色素 B	2.0×10^{-4}
カプラー D-1	0.6
カプラー D-2	0.2
カプラー D-3	0.02
カプラー D-4	0.01
高沸点有機溶媒 OIL-1	0.1
高沸点有機溶媒 OIL-2	0.1

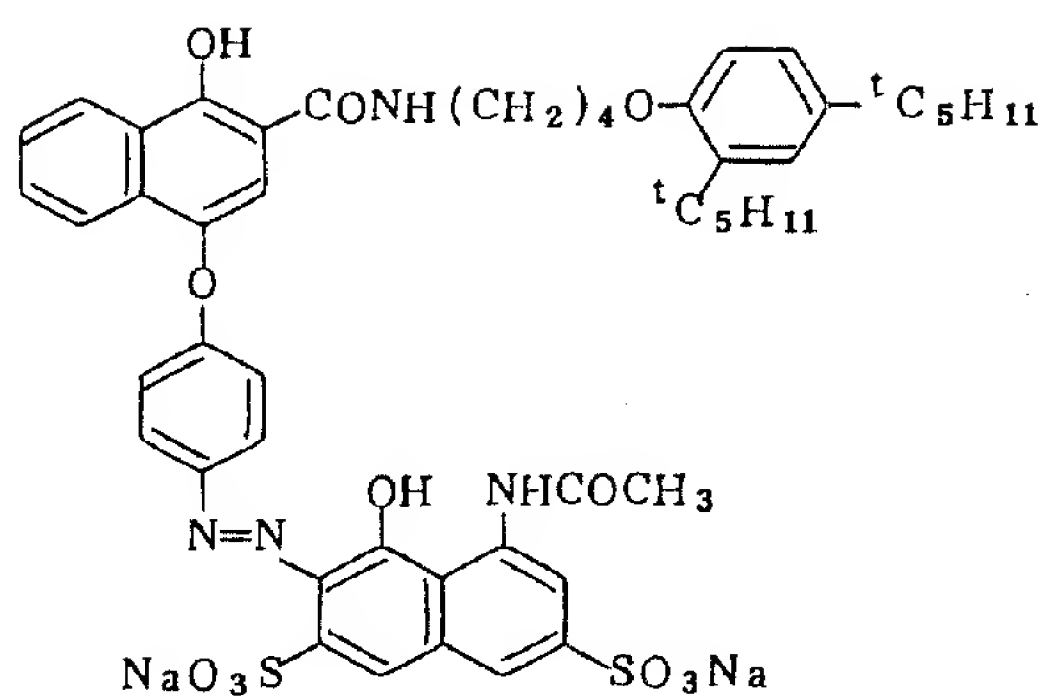
第4層 (高感度赤感乳剤層)

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀5モル%、平均粒径 0.7μ)	1.2
ゼラチン	1.0
増感色素 A	3×10^{-4}
増感色素 B	2×10^{-4}
カプラー D-1	0.10
カプラー D-2	0.03
カプラー D-5	0.01
カプラー D-4	0.02
カプラー D-3	0.02

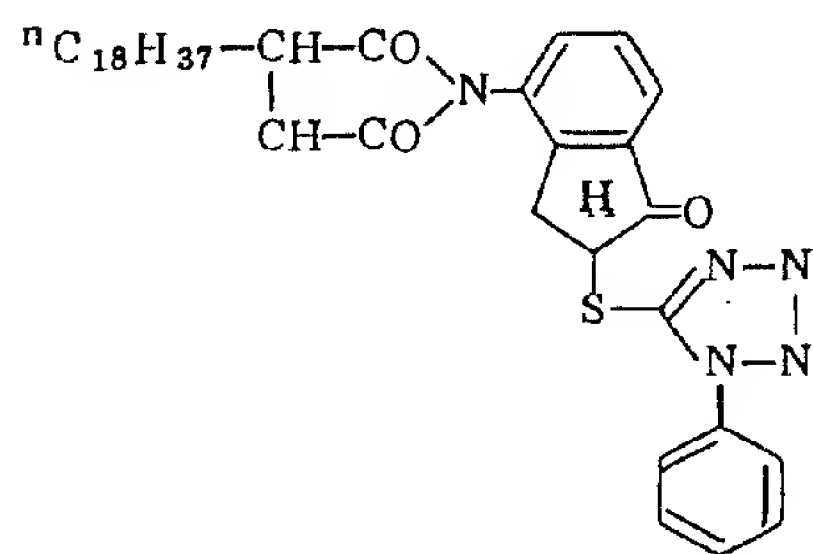
高沸点有機溶媒 O I L - 2	0.1	(沃化銀 7 モル%, 平均粒径 0.8 μ)	0.8
第 5 層 (中間層)		ゼラチン	0.9
ゼラチン	1.0	増感色素 C	2×10^{-4}
化合物 Cpd - A	0.05	増感色素 D	1.5×10^{-4}
高沸点有機溶媒 O I L - 2	0.05	カプラー D - 6	0.08
第 6 層 (低感度緑感乳剤層)		カプラー D - 7	0.05
単分散沃臭化銀乳剤		カプラー D - 9	0.02
(沃化銀 3 モル%, 平均粒径 0.3 μ)	0.6	高沸点有機溶媒 O I L - 1	0.08
単分散沃臭化銀乳剤		高沸点有機溶媒 O I L - 3	0.03
(沃化銀 6 モル%, 平均粒径 0.5 μ)	0.7	第 8 層 (中間層)	
ゼラチン	1.0	ゼラチン	1.2
増感色素 C	3×10^{-4}	化合物 Cpd - A	0.6
増感色素 D	2×10^{-4}	高沸点有機溶媒 O I L - 1	0.3
カプラー D - 6	0.4	第 9 層 (イエローフィルター層)	
カプラー D - 7	0.1	黄色コロイド銀	0.1
カプラー D - 8	0.02	ゼラチン	0.8
カプラー D - 9	0.01	化合物 Cpd - A	0.2
高沸点有機溶媒 O I L - 2	0.05	高沸点有機溶媒 O I L - 1	0.1
第 7 層 (高感度緑感層)		第 10 層 (低感度青感乳剤層)	
多分散沃臭化銀乳剤		単分散沃臭化銀乳剤	
(沃化銀 6 モル%, 平均粒径 0.3 μ)	0.3	微粒子臭化銀乳剤	
単分散沃臭化銀乳剤		(平均粒径 0.07 μ)	0.33
(沃化銀 5 モル%, 平均粒径 0.6 μ)	0.3	カプラー D - 11	0.1
ゼラチン	1.0	紫外線吸収剤 UV - 2	0.1
増感色素 E	1×10^{-4}	紫外線吸収剤 UV - 3	0.2
増感色素 F	1×10^{-4}	高沸点有機溶媒 O I L - 4	0.01
カプラー D - 10	0.9	第 13 層 (第 2 保護層)	
カプラー D - 4	0.05	ゼラチン	0.8
高沸点有機溶媒 O I L - 3	0.01	ポリメチルメタクリレート粒子	
第 11 層 (高感度青感乳剤層)		(直径 1.5 μ)	0.2
単分散沃臭化銀乳剤		ホルムアルデヒドスカベンジャー H - 1	0.5
(沃化銀 8 モル%, 平均粒径 1.5 μ)	0.7	その他界面活性剤 W - 1、硬膜剤 H - 1 を添加	
ゼラチン	0.5	した。	
増感色素 E	5×10^{-4}	カプラー D - 1	
増感色素 F	5×10^{-4}		
カプラー D - 10	0.2		
カプラー D - 4	0.05		
高沸点有機溶媒 O I L - 3	0.01		
第 12 層 (第 1 保護層)			
ゼラチン	0.5		



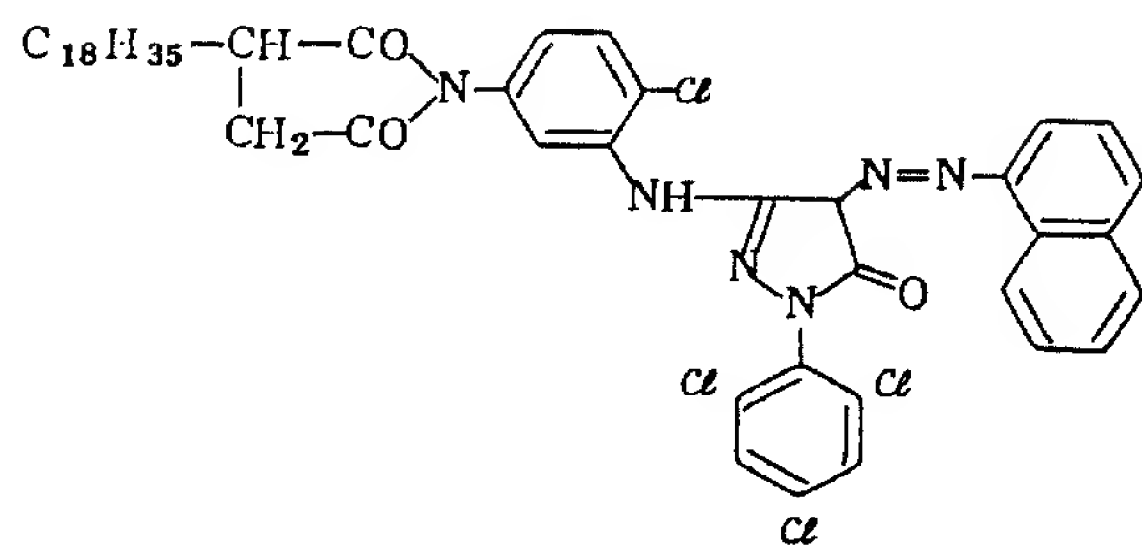
カプラー D-2



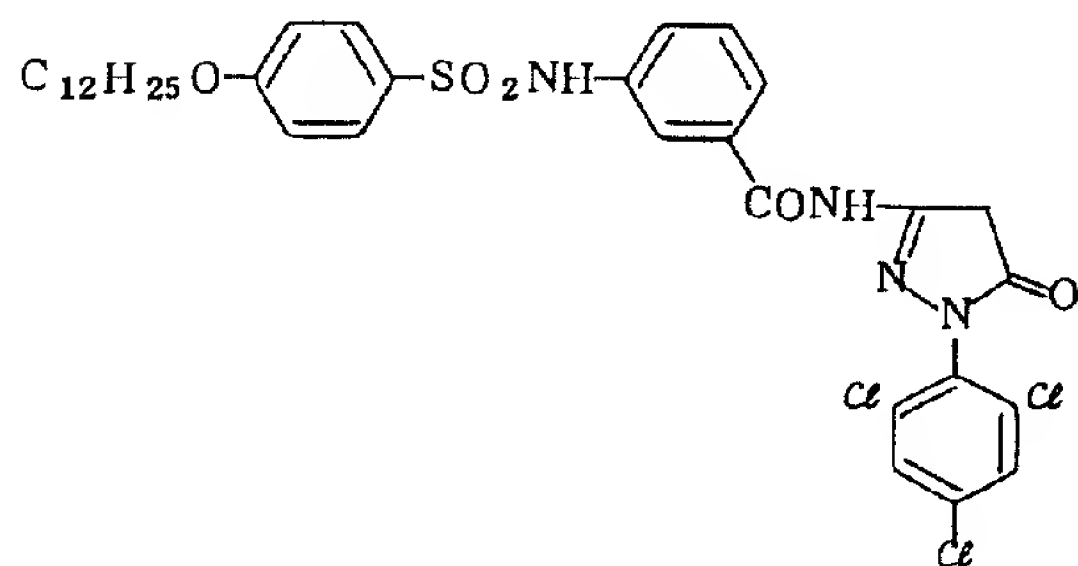
カプラー D-3



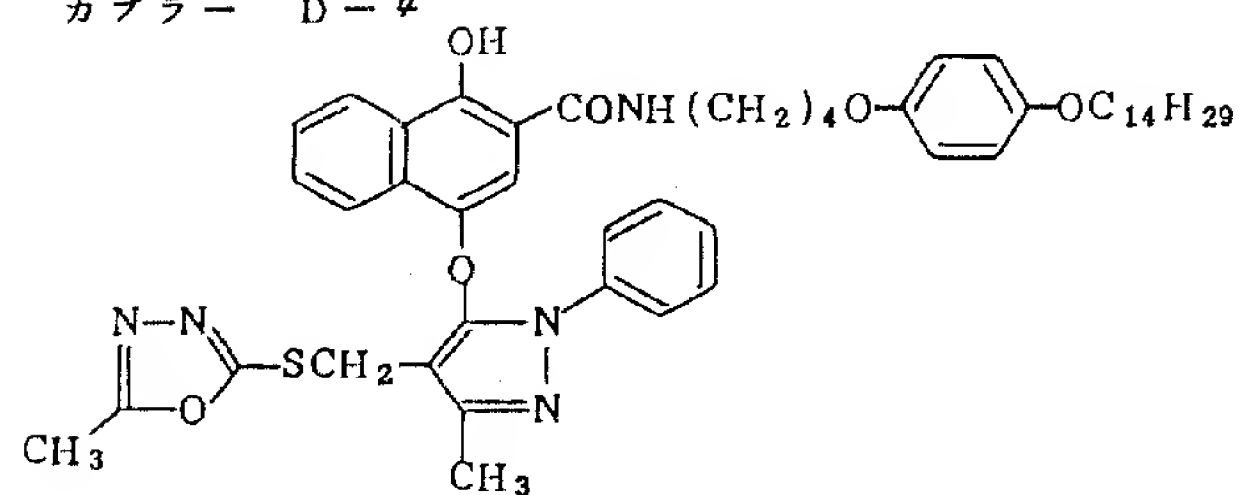
カプラー D-7



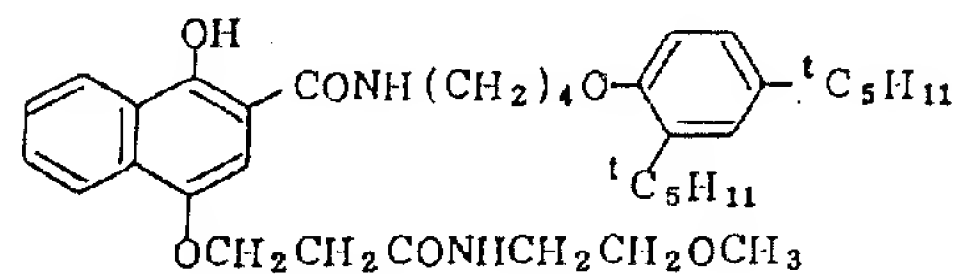
カプラー D-8



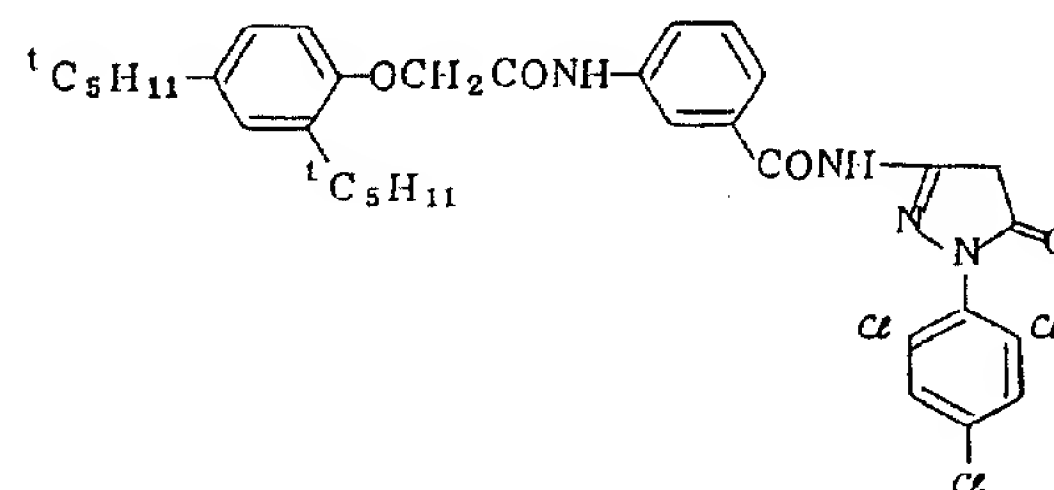
カプラー D-4



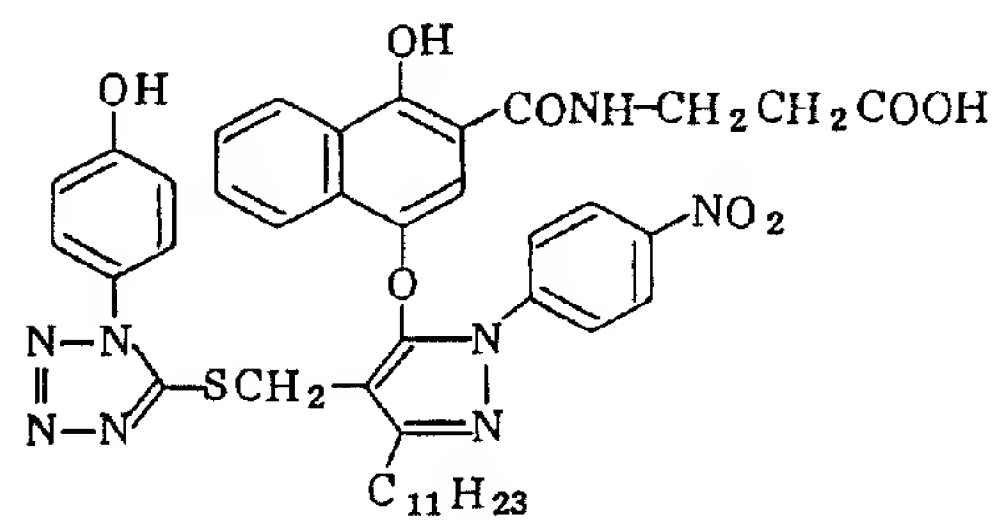
カプラー D-5



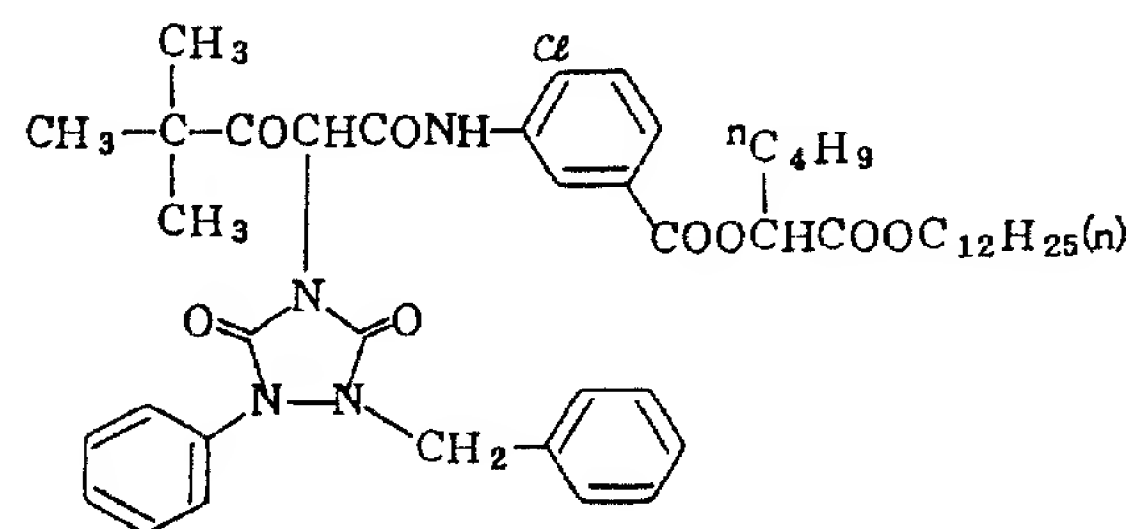
カプラー D-6



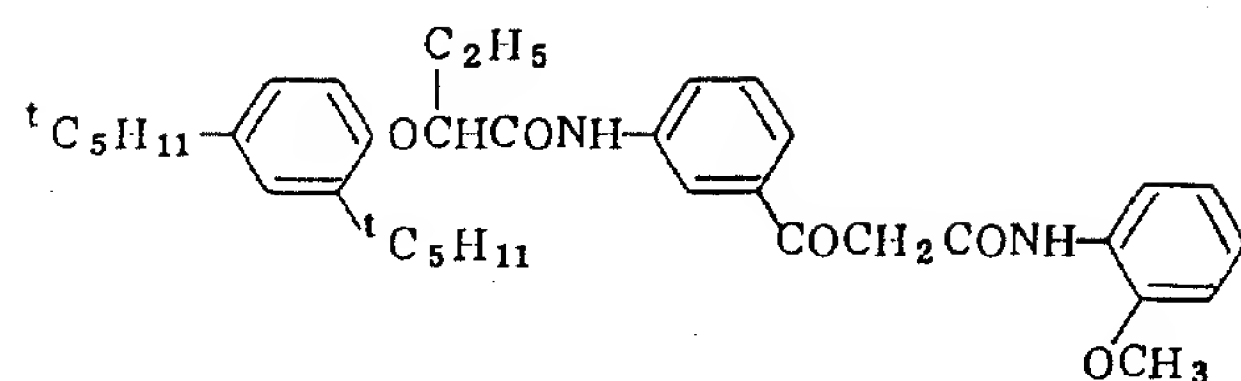
カプラー D-9



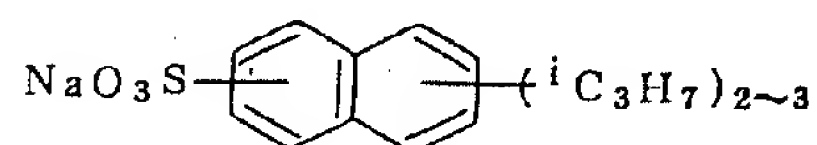
カプラー D-10



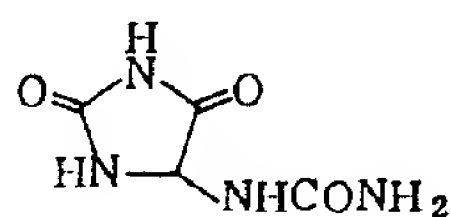
カプラー D-//



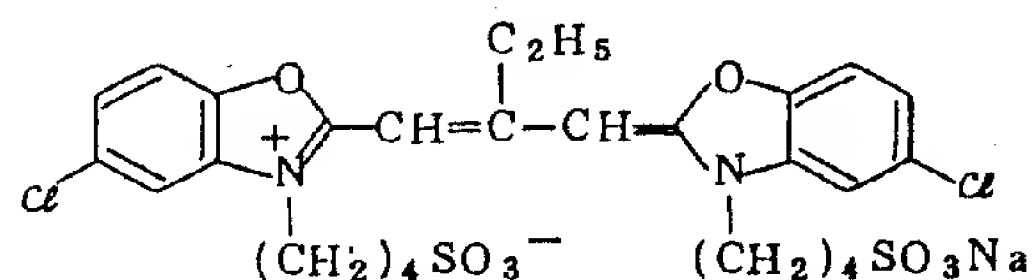
界面活性剤 W- /



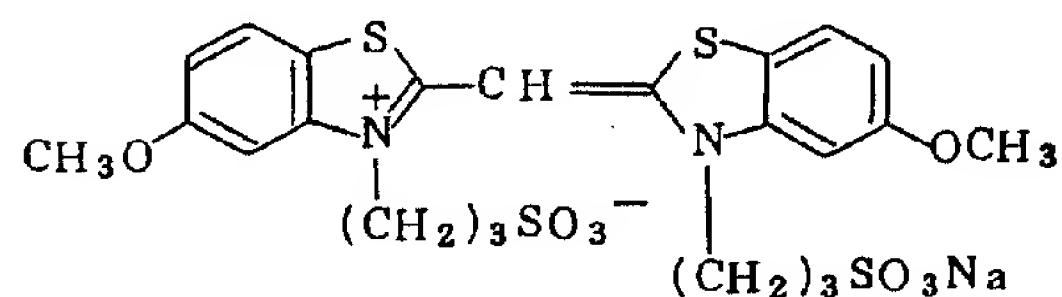
ホルマリンスカベンジャー S- /



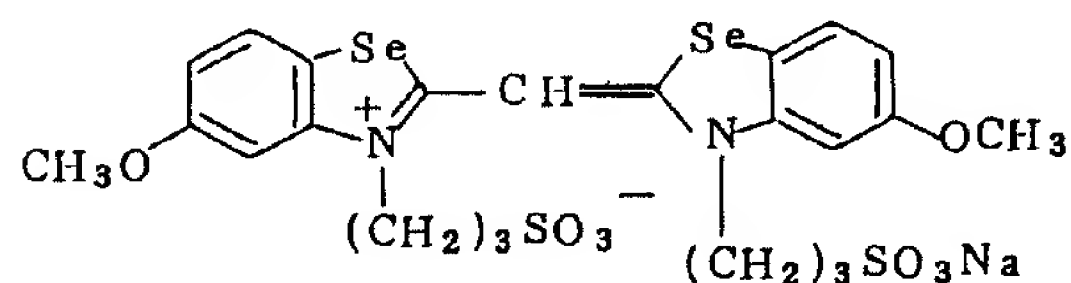
増感色素 D



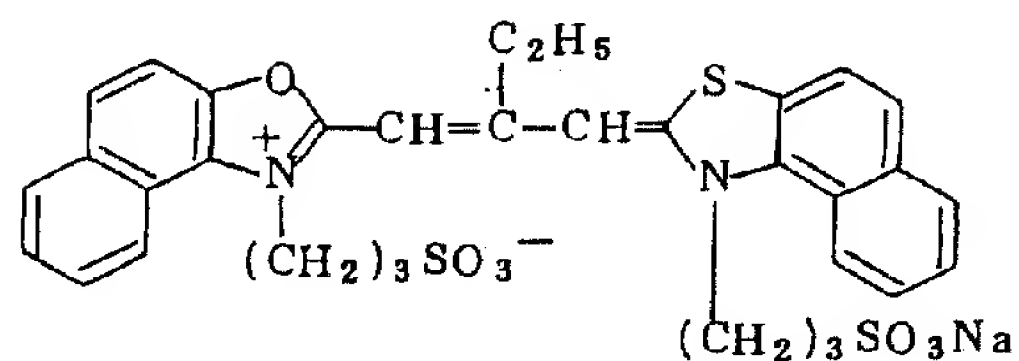
増感色素 E



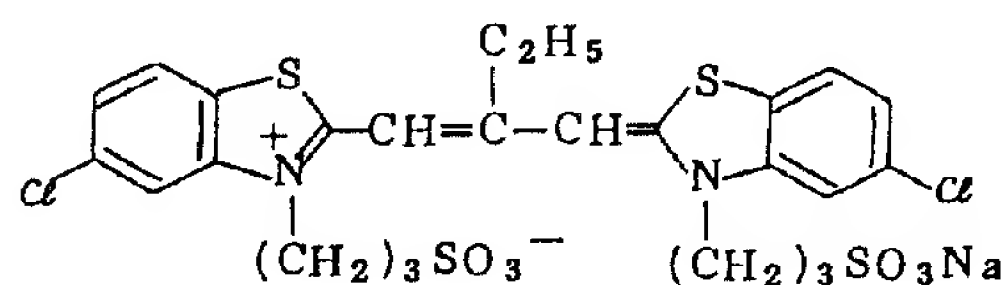
増感色素 F



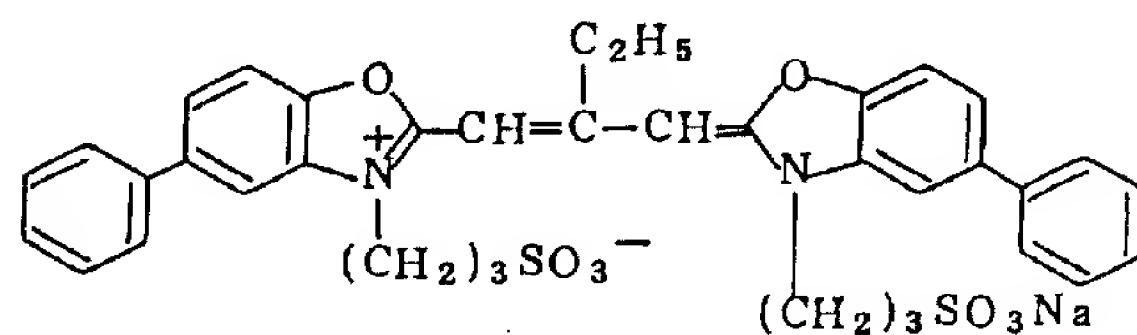
増感色素 A



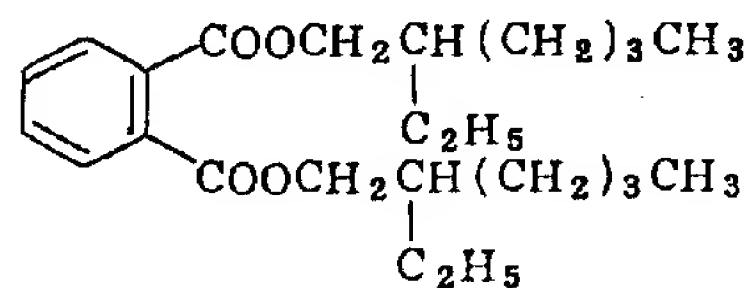
増感色素 B



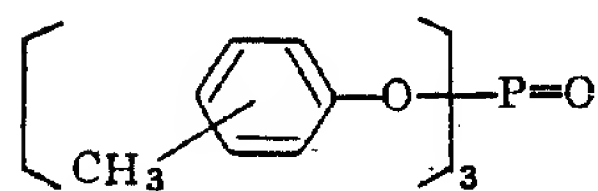
増感色素 C



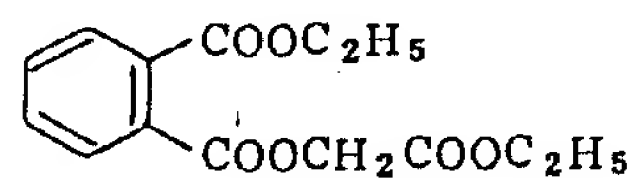
高沸点有機溶媒 O I L - /



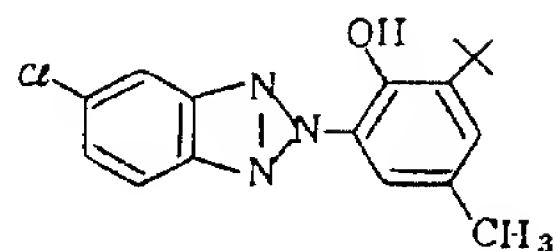
高沸点有機溶媒 O I L - 2



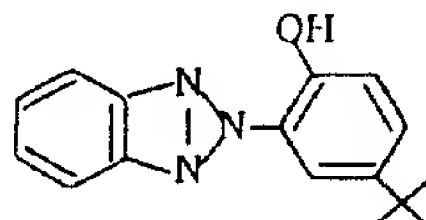
高沸点有機溶媒 O I L - 3



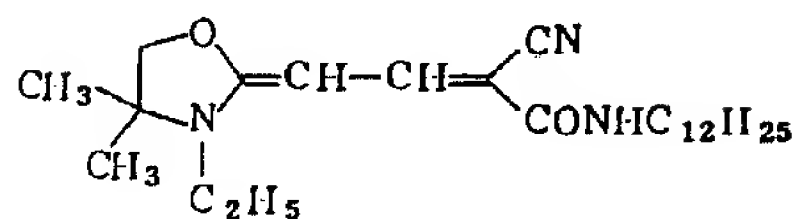
紫外線吸収剤 UV-1



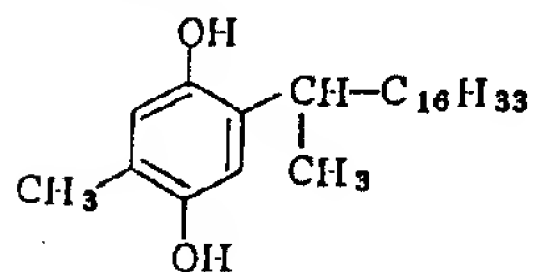
紫外線吸収剤 UV-2



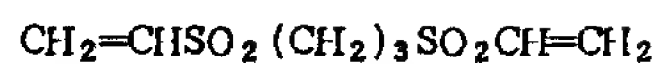
紫外線吸収剤 UV-3



化合物 Cpd A



硬膜剤 H-1



試料 202 ~ 210 の作製

試料 201 において第 3 層、第 4 層のカプラー D-1 のかわりに表 1 に示したカプラーに等モルおきかえた以外試料 201 と同様にして作成した。

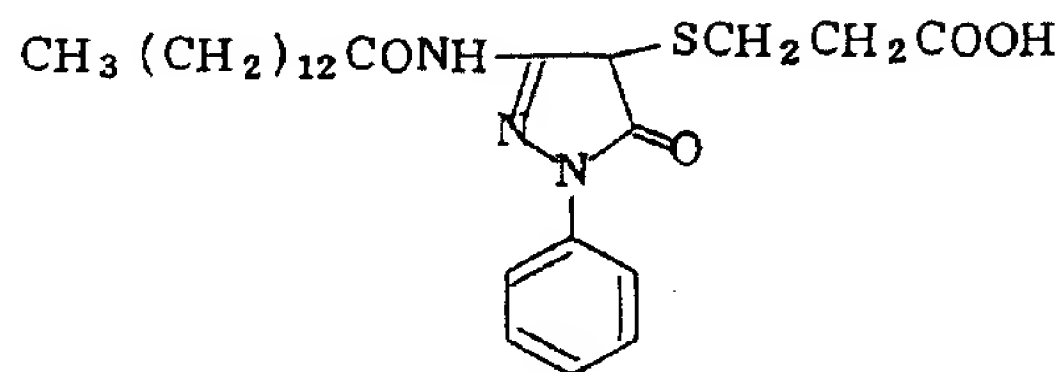
試料 211 ~ 214

試料 201 において第 6 層、第 7 層のカプラー D-6 のかわりに表 2 に示したカプラーに等モルおきかえた以外試料 201 と同様にして作製した。得られた試料を実施例 1 と同様にして処理工程 (Ⅲ) のランニング処理をした後、ストリップスして 20 CMS の露光を与えて処理し、残留銀量を測定した。

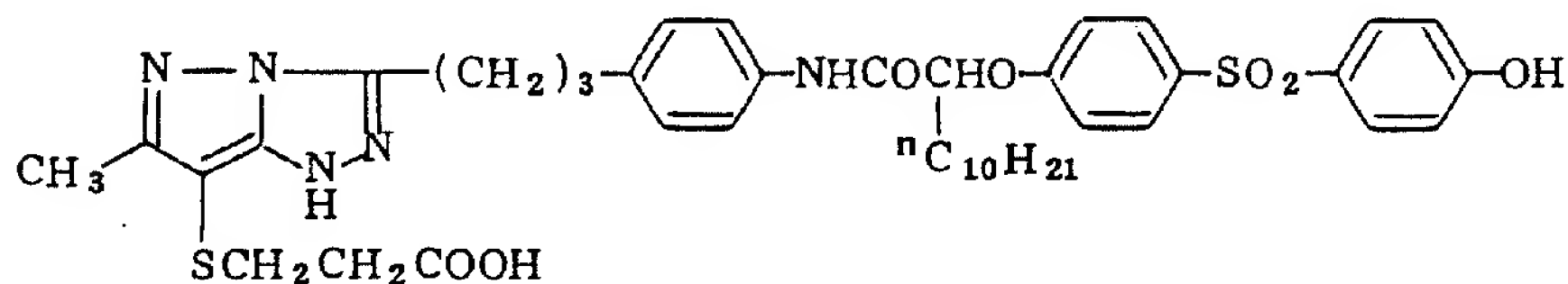
結果を表 2 に示した。

本発明のカプラーを用いた場合はいずれも残留銀量が少なく、ランニング状態においても十分に漂白促進効果を有していることがわかる。

比較カプラー E



比較カプラー F



(いずれも特開昭 61-201247 に記載の化合物)

表 2

試料 No	第3層、第4層に おけるカプラー No	第6層、第7層に おけるカプラー No	残留銀量 (mg/m ²)
			処理工程 (Ⅲ)
201 (Control)	D-1	D-6	47
202 (比較例)	A	"	32
203 "	B	"	34
204 "	C	"	35
205 "	D	"	30
206 (本発明)	(2)	"	17
207 "	(11)	"	18
208 "	(13)	"	18
209 "	(20)	"	19
210 "	(21)	"	16
211 (比較例)	D-1	E	32
212 "	"	F	35
213 (本発明)	"	(5)	23
214 "	"	(6)	25

本発明の化合物を用いた場合はいずれも実用上問題のないレベルになつてゐることは明らかである。

実施例3

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料301とした。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.25 g/m ²
紫外線吸収剤U-1	0.04 g/m ²
紫外線吸収剤U-2	0.1 g/m ²
紫外線吸収剤U-3	0.1 g/m ²
高沸点有機溶媒Oil-2	0.01 cc/m ²

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 2 μ)

第2層：中間層

化合物 Cpd C	0.05 g/m ²
化合物 I-1	0.05 g/m ²
高沸点有機溶媒Oil-1	0.05 cc/m ²

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1 μ)

第3層：第1赤感乳剤層

増感色素S-1およびS-2で分光増感された臭化銀乳剤 (平均粒径 0.3 μ AgI 含量 4 モル%)

銀量 … 0.5 g/m²

カプラー F-1 0.2 g/m²

カプラー F-2 0.05 g/m²

化合物 I-2 2×10⁻³ g/m²

高沸点有機溶媒Oil 0.12 cc/m²

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1 μ)

第4層：第2赤感乳剤層

増感色素S-1およびS-2で分光増感された臭化銀乳剤 (平均粒径 0.6 μ、AgI 含量 3 モル%)

銀量 … 0.8 g/m²

カプラー F-1 0.55 g/m²

カプラー F-2 0.14 g/m²

化合物 I-2 1×10⁻³ g/m²

高沸点有機溶媒Oil-1 0.33 cc/m²

染料 D-1 0.02 g/m²

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 2.5 μ)

第5層：中間層

化合物	Cpd C	0.1 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1		0.1 cc/m ²
染料	D-2	0.02 g/m ²

を含むゼラチン層（乾燥膜厚1μ）

第6層：第1緑感乳剤層

増感色素 S-3 および S-4 を含有する
 沃臭化銀乳剤（平均粒径 0.3 μm、
 AgI 含量 4 モル %）

銀量	...	0.7 g/m ²
カプラー	F-3	0.02 g/m ²
カプラー	F-5	0.10 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1		0.26 cc/m ²

を含むゼラチン層（乾燥膜厚1μ）

第7層：第2緑感乳剤層

増感色素 S-3 および S-4 を含有する
 沃臭化銀乳剤（平均粒径 0.6 μm、
 AgI 含量 2.5 モル %）

銀量	...	0.7 g/m ²
カプラー	F-4	0.10 g/m ²

銀量	...	0.6 g/m ²
カプラー	F-6	0.1 g/m ²
カプラー	F-7	0.4 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1		0.1 cc/m ²

を含むゼラチン層（乾燥膜厚1.5μ）

第11層：第2青感乳剤層

増感色素 S-6 を含有する平板沃臭化銀
 乳剤（平均アスペクト比 1.2、平均粒径
 1.2 μm、AgI 含量 2 モル %）

銀量	...	1.0 g/m ²
カプラー	F-6	0.4 g/m ²
カプラー	F-8	0.8 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-1		0.23 cc/m ²
染料	D-5	0.02 g/m ²

を含むゼラチン層（乾燥膜厚3μ）

第12層：第1保護層

紫外線吸収剤 U-1		0.02 g/m ²
紫外線吸収剤 U-2		0.32 g/m ²
紫外線吸収剤 U-3		0.03 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-2		0.28 cc/m ²

カプラー	F-5	0.10 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-2		0.05 cc/m ²
染料	D-3	0.05 g/m ²

を含むゼラチン層（乾燥膜厚2.5μ）

第8層：中間層

化合物	Cpd C	0.05 g/m ²
高沸点有機溶媒 Oil-2		0.1 cc/m ²
染料	D-4	0.01 g/m ²

を含むゼラチン層（乾燥膜厚1μ）

第9層：黄色フィルター層

黄色コロイド銀		0.1 g/m ²
化合物	Cpd C	0.02 g/m ²
化合物	Cpd B（実施例	0.03 g/m ²

/と同じ）

高沸点有機溶媒 Oil-1		0.04 cc/m ²
---------------	--	------------------------

を含むゼラチン層（乾燥膜厚1μ）

第10層：第1青感乳剤層

増感色素 S-5 を含有する平板沃臭化銀
 乳剤（平均アスペクト比 8、平均粒径 0.7 μm、AgI 含量 2 モル %）

を含むゼラチン層（乾燥膜厚2μ）

第13層：第2保護層

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

銀量	...	0.1 g/m ²
----	-----	----------------------

（ヨード含量1モル %、

平均粒子サイズ 0.06 μ）

ポリメチルメタクリレート粒子

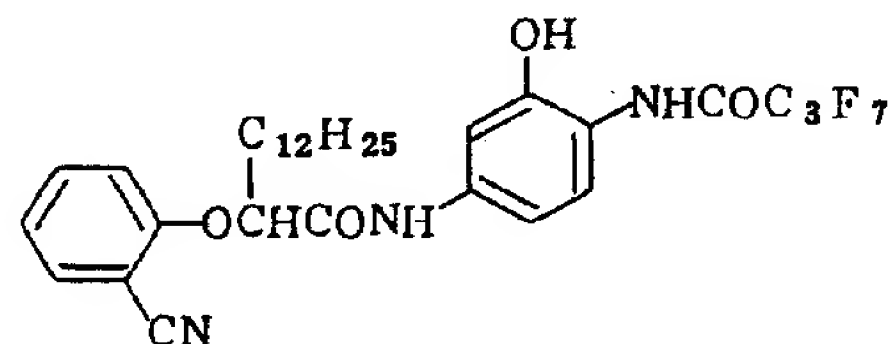
（平均粒径1.5μ）

を含むゼラチン層（乾燥膜厚2.5μ）

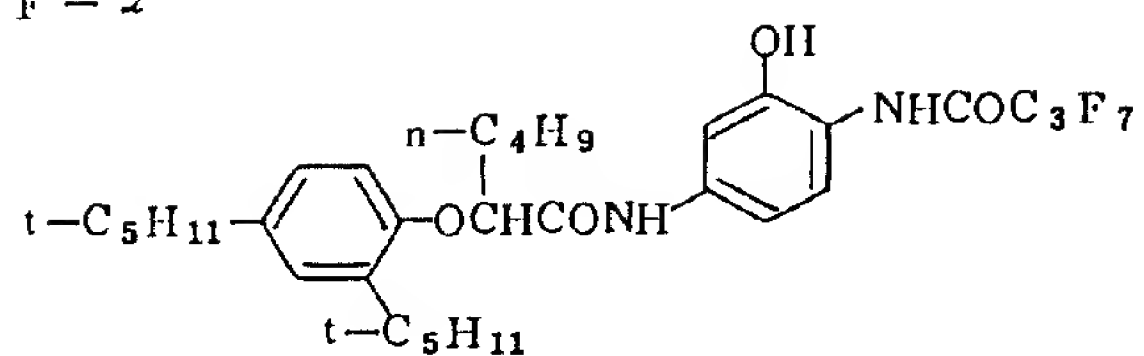
各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤 H-1（実施例1のものと同じ）、および界面活性剤を添加した。

試料を作るのに用いた化合物を以下に示す。

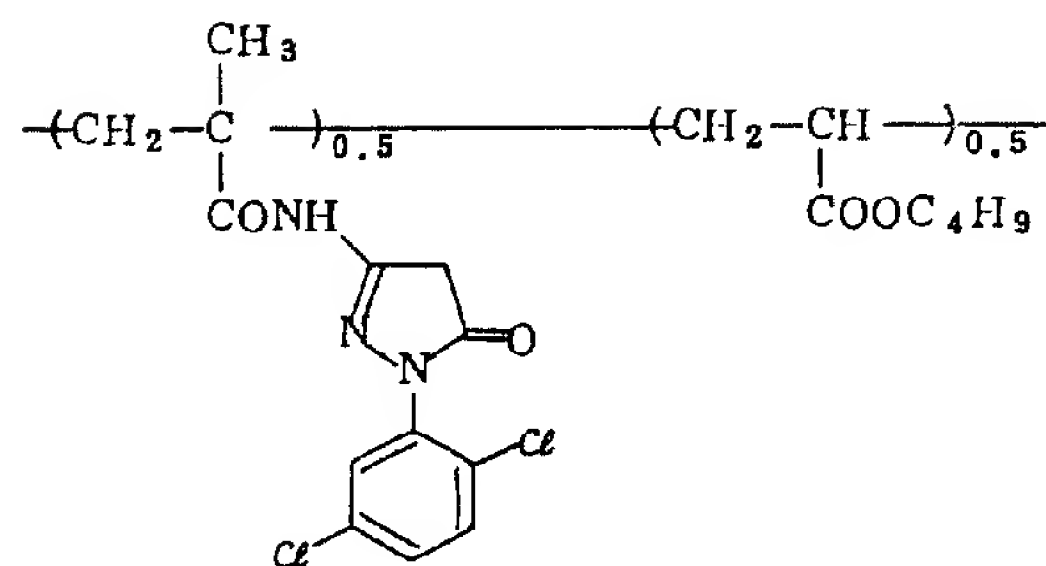
F-1



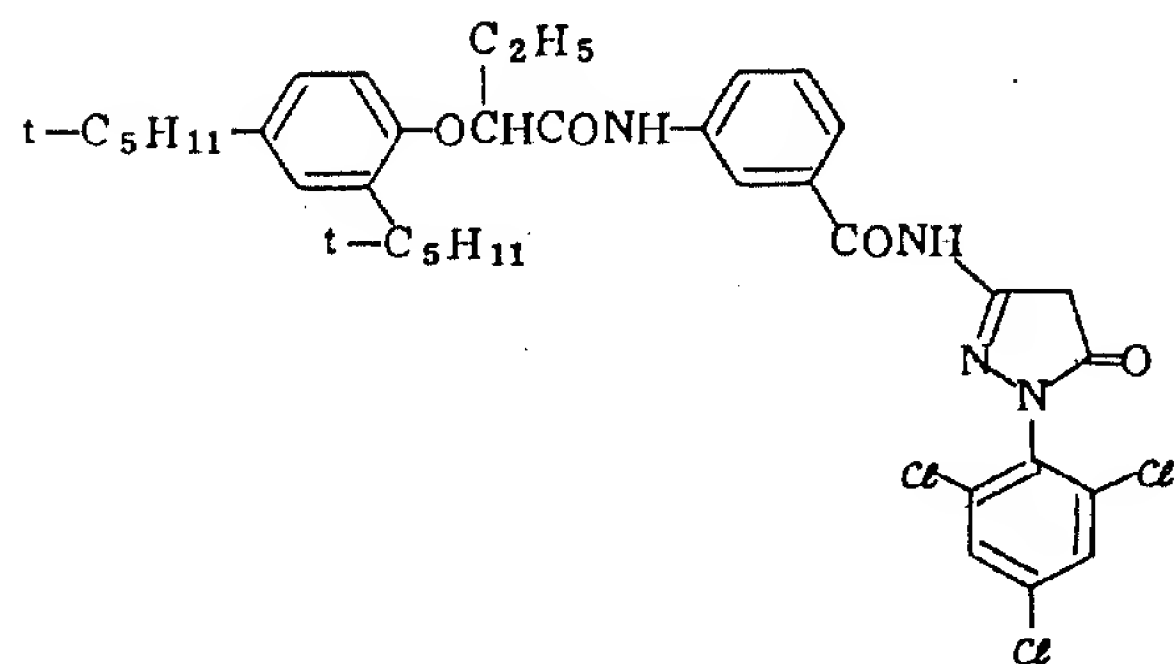
F - 2



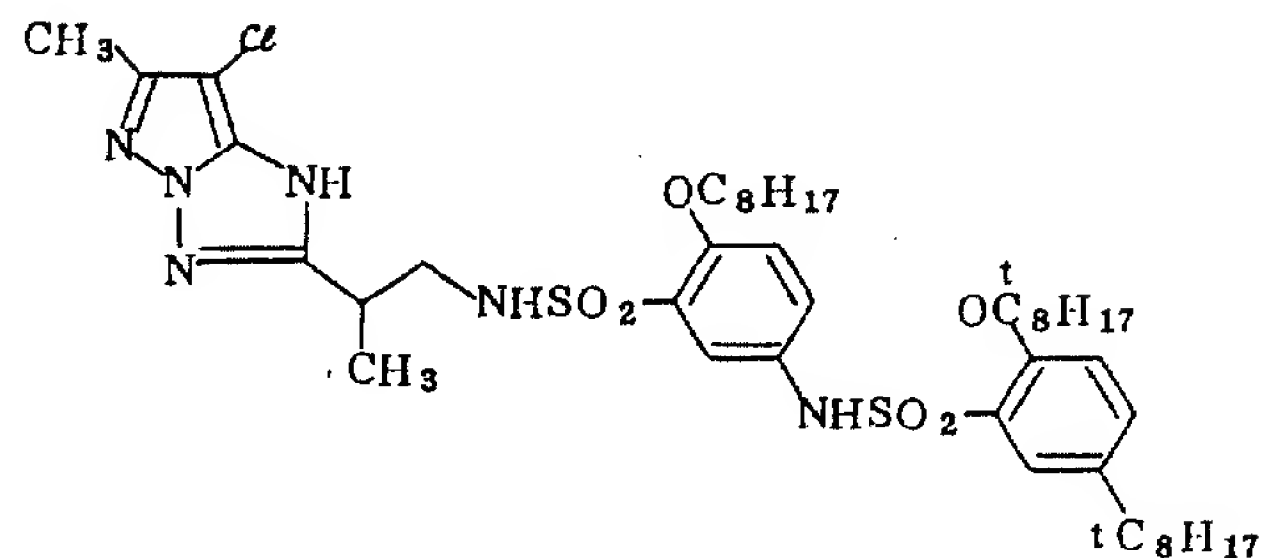
F - 4



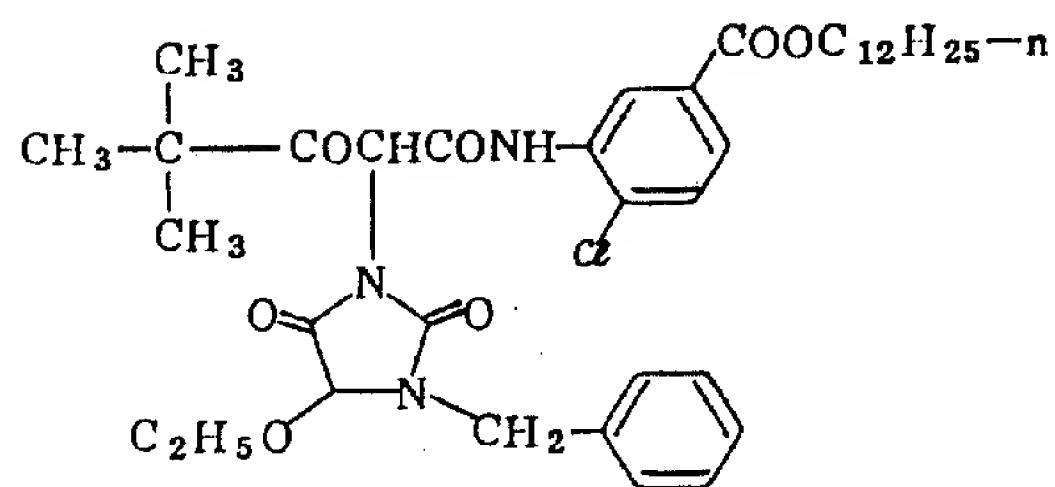
F - 3



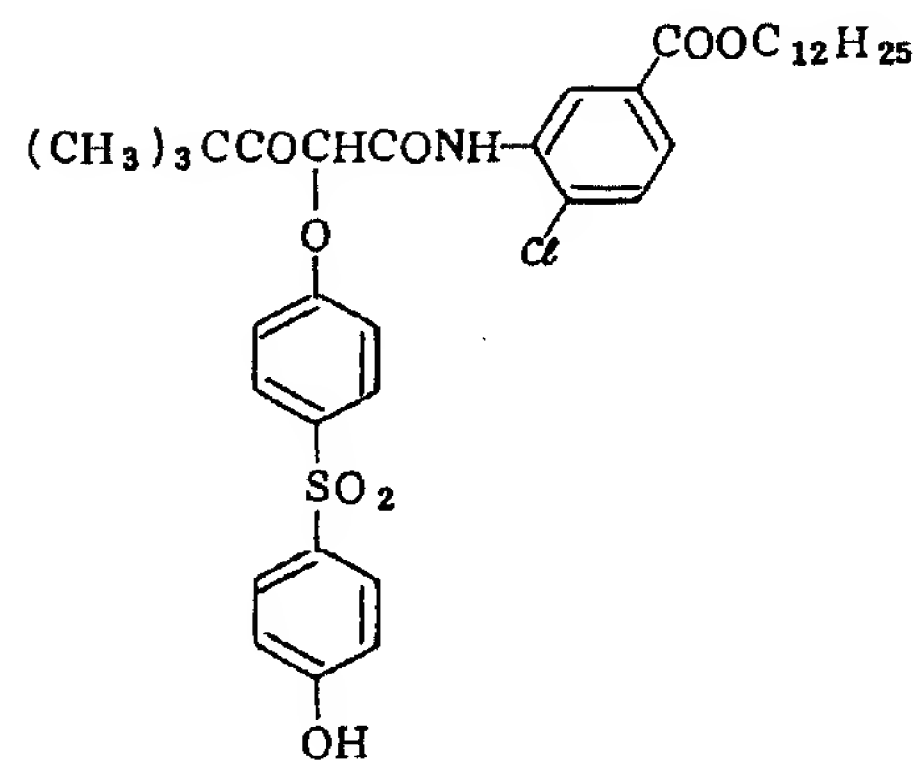
F - 5



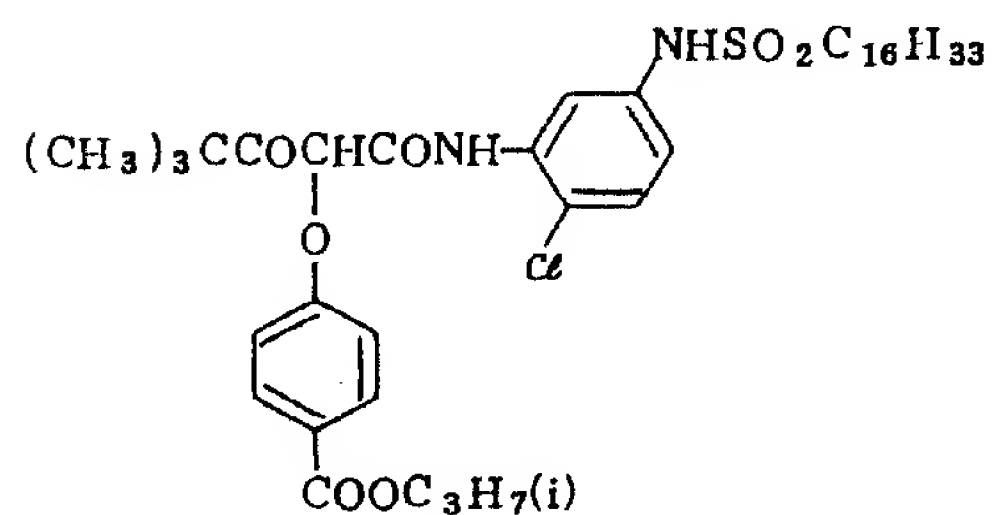
F - 6



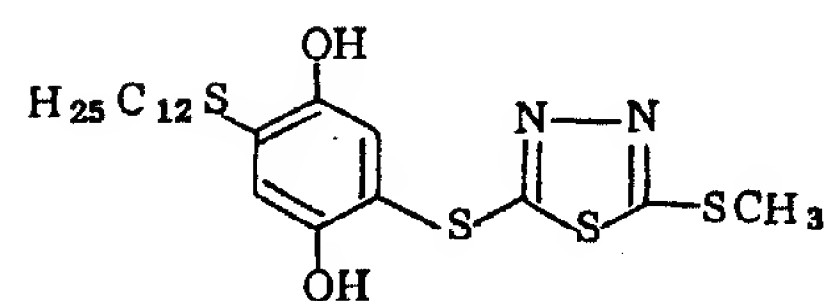
F - 8



F - 7

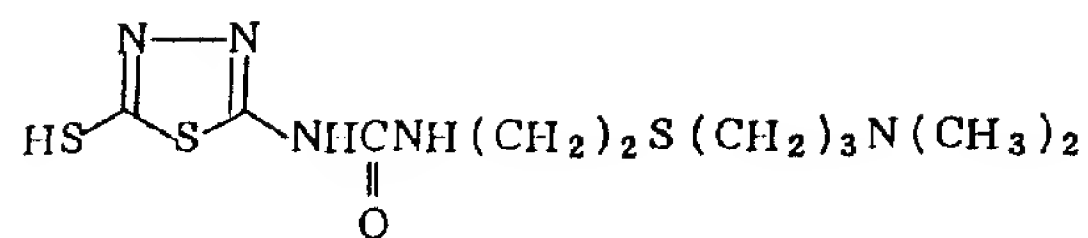


化合物 I - 1

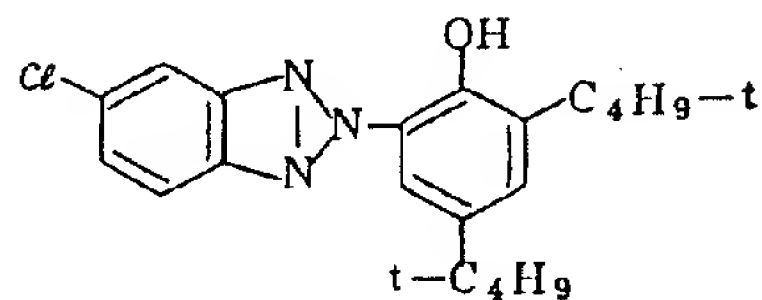


化合物

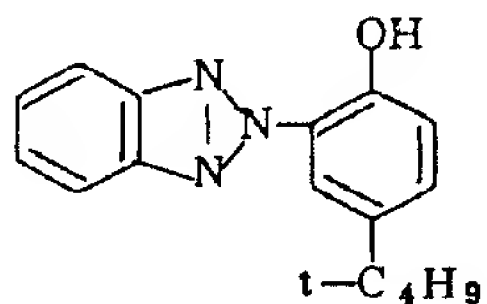
I - 2



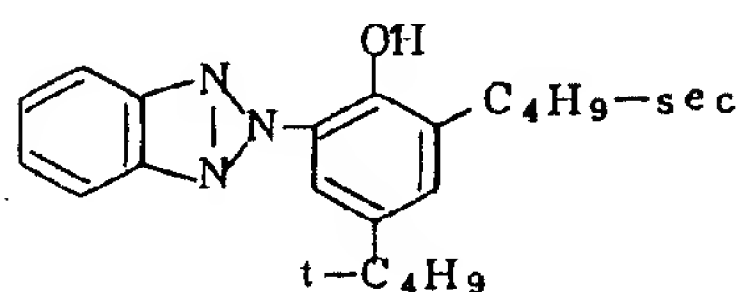
U - /



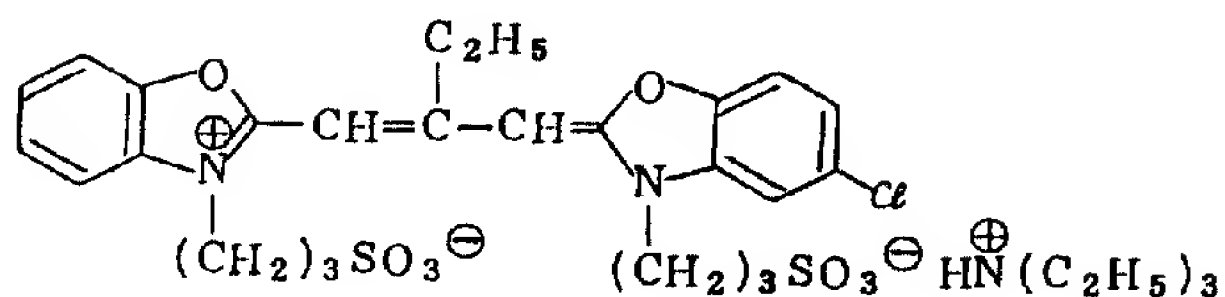
U - 2



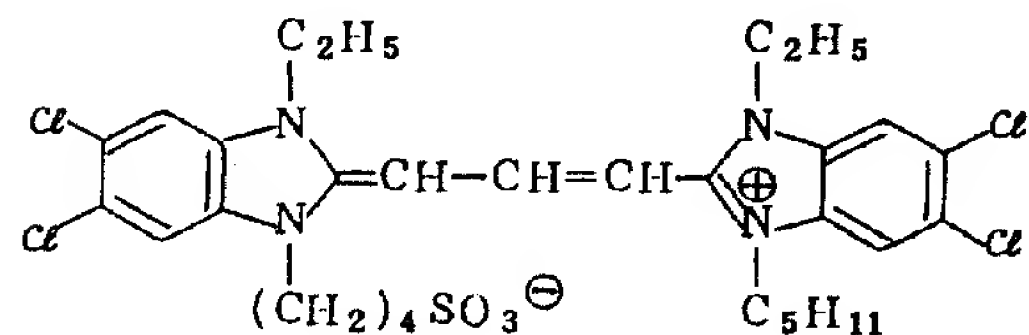
U - 3



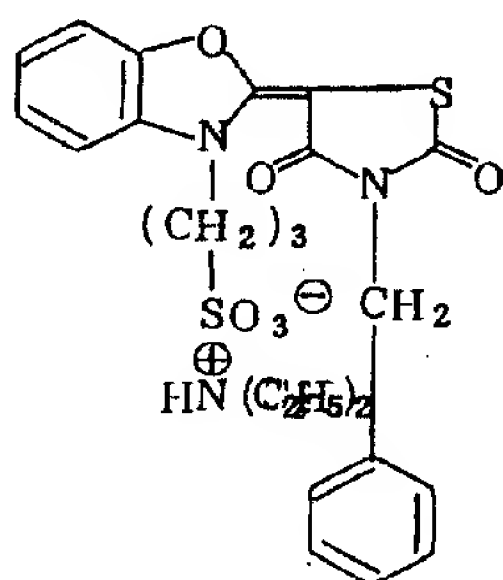
S - 3



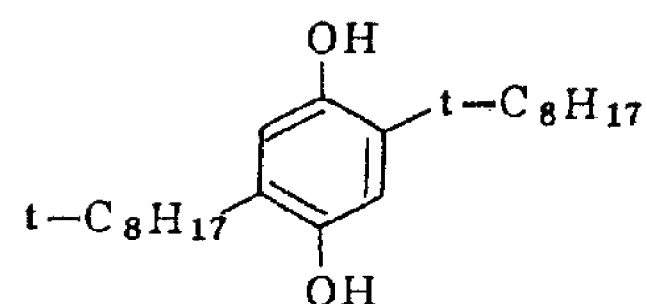
S - 4



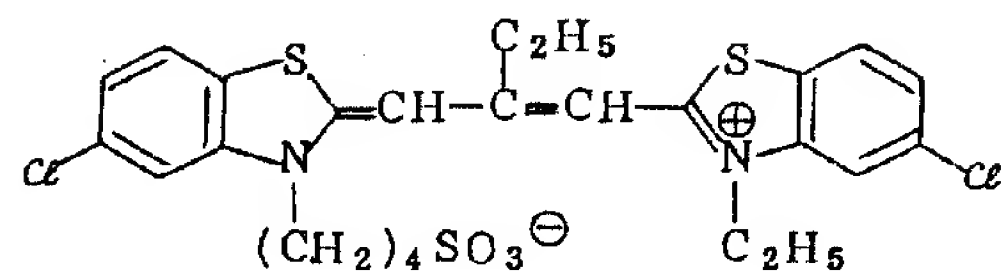
S - 5



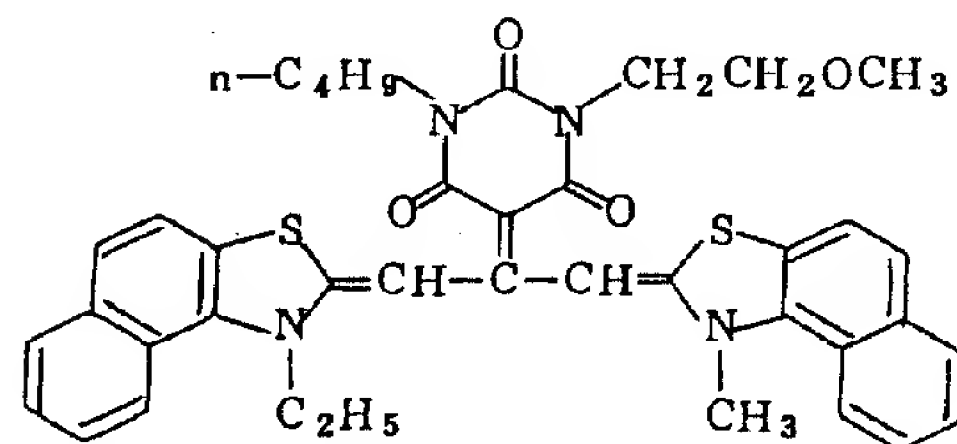
C p d C



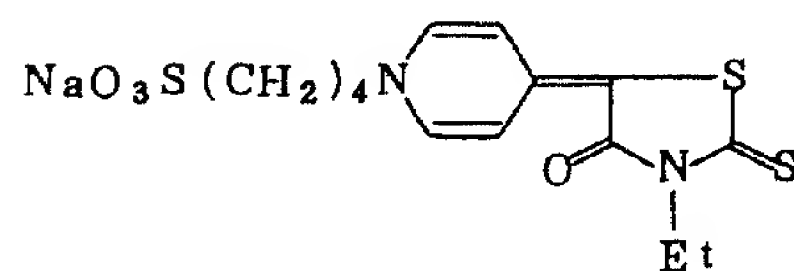
S - 7



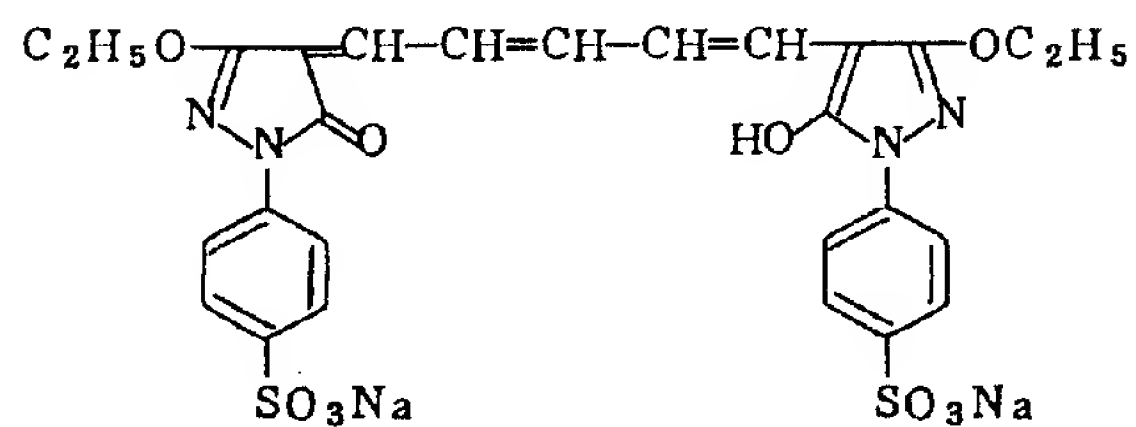
S - 2



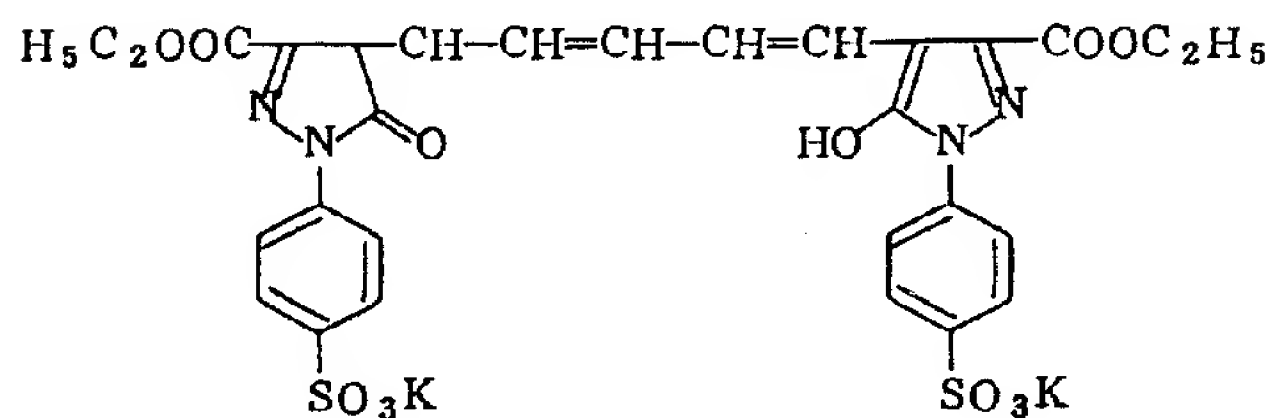
S - 6



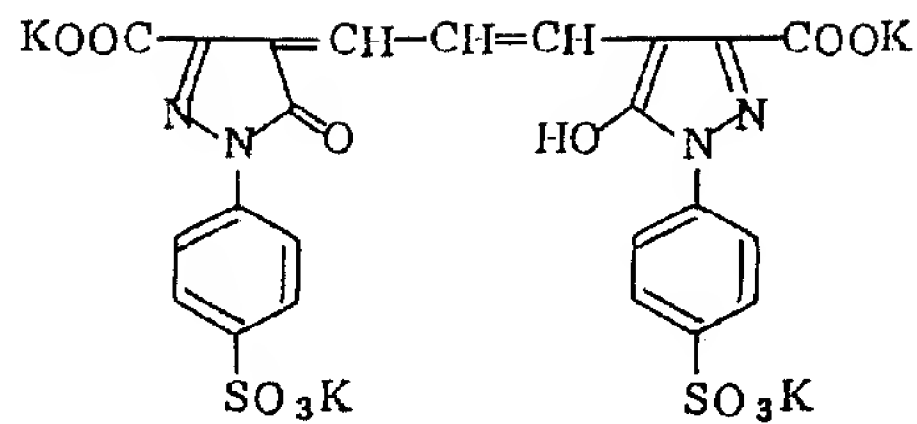
D - 1



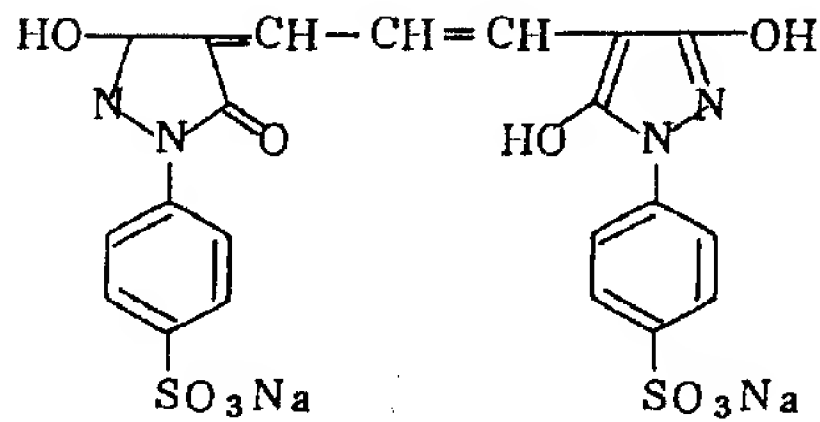
D - 2



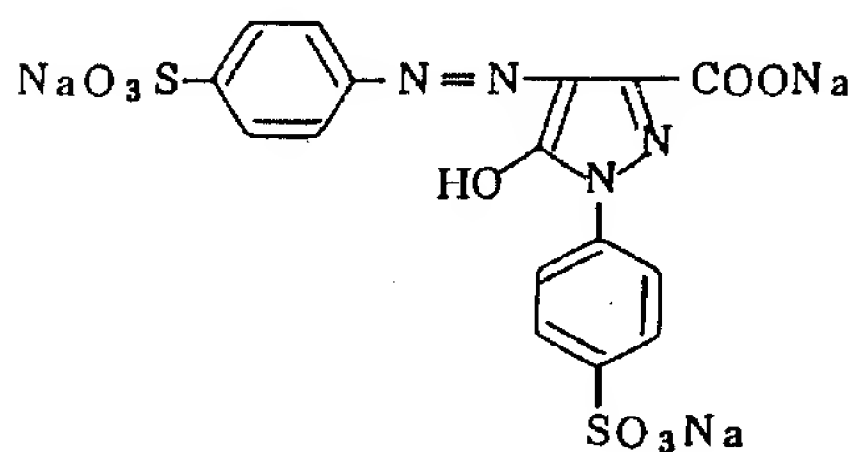
D-3



D-4



D-5



処理工程

	温 度	時 間	補 充 量	タンク容量
第一現像	38 °C	6 分	2200ml	10ℓ
第一リンス	"	1 分	2200ml	2ℓ
反 転	"	1 分	1100ml	2ℓ
発色現像	"	6 分	2200ml	10ℓ
漂 白	"	2 分	1100ml	5ℓ
漂白定着	"	3 分	1100ml	5ℓ
水 洗 ①	33 °C	1 分	—	2ℓ
水 洗 ②	"	1 分	1100ml	2ℓ
安 定	"	1 分	1100ml	2ℓ
乾 燥	60 °C	2 分	—	—

ここで水洗浴への補充方式は、水洗②に補充液を入れ、水洗②のオーバーフローを水洗①に導く、いわゆる向流補充方式とした。

また、漂白液のオーバー・フローは、漂白定着液に導いた。

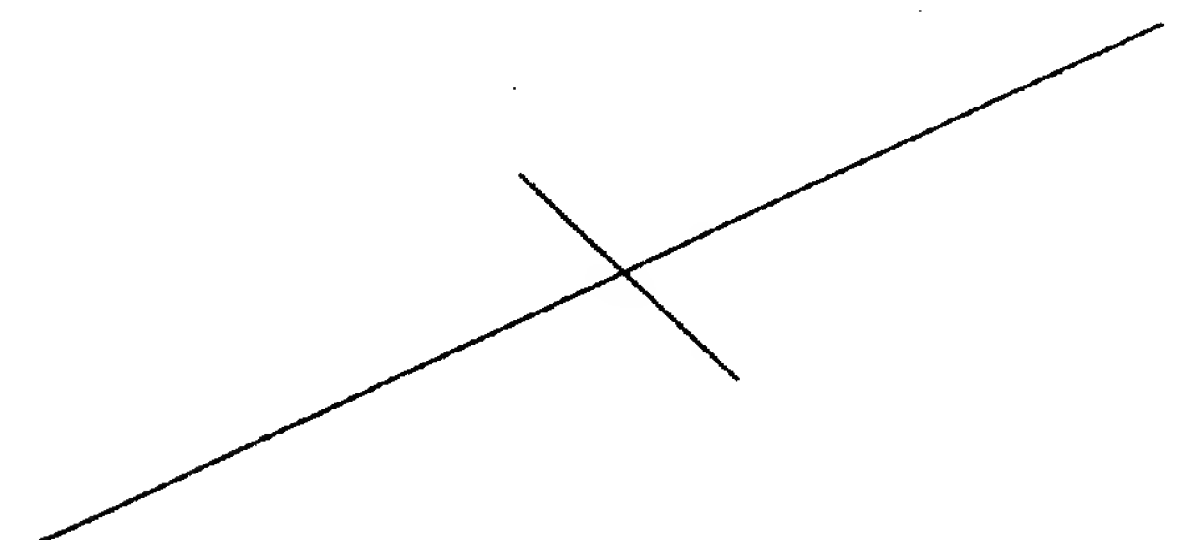
処理液組成は以下の通りであつた。

尚、高沸点有機溶媒O i l-1及び2は実施例1で使用したのと同じである。

試料302～310の作製

試料301において第3層、第4層におけるカプラーF-1、F-2の合計を表3に示したカプラーに等モルおきかえる以外試料301と同様に作成した。

以上のようにして作成した試料を実施例1と同様に下記処理にてランニングテストをおこない、この場合未露光部の残留銀量を測定した。結果を表3に示した。



第一現像液

	タンク液	補 充 液
ニトリローN, N, N- トリメチレンホスホン 酸5ナトリウム塩	2.0g	2.0g
亜硫酸ナトリウム	30g	30g
ハイドロキノン・モノス ルホン酸カリウム	20g	20g
炭酸カリウム	33g	33g
1-フェニル-4-メチ ル-4-ヒドロキシメ チル-3-ピラゾリド ン	2.0g	2.0g
臭化カリウム	2.5g	—
チオシアン酸カリウム	1.2g	1.2g
沃化カリウム(0.1%液)	2ml	—
水を加えて	1000ml	1000ml

pH 9.60 9.65

pHは塩酸又は水酸化カリウムで調整する。

第一リンス液 (タンク液、補充液とも)

第一リンス液

KH ₂ PO ₄	6.0g
メーソルホサリチル酸	1.5g
水を加えて	1000ml
pH	7.0

反転液 (タンク液、補充液とも)

ニトリローN, N, N-トリメ チレンホスホン酸ナトリウ ム塩	3.0g
塩化第一スズ (2水塩)	1.0g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
氷酢酸	15ml
水を加えて	1000ml
pH	6.0

pHは、塩酸又は氷酸化ナトリウムで調製する。

pH 11.80 12.05

pHは塩酸又は水酸化ナトリウムで調整する。

〔漂白液〕

タンク液、補充液とも

臭化アンモニウム	100g
エチレンジアミン四酢酸 第2鉄アンモニウム塩	120g
エチレンジアミン四酢酸 2ナトリウム塩	10.0g
硝酸ナトリウム	10.0g
水を加えて	1000ml
pH	6.5

発色現像液

	タンク液	補充液
ニトリローN, N, N- トリメチレンホスホン 酸ナトリウム塩	2.0g	2.0g
亜硫酸ナトリウム	7.0g	7.0g
リン酸3ナトリウム (12 水塩)	36g	36g
臭化カリウム	1.0g	0.3g
沃化カリウム (0.1%液)	90ml	—
水酸化ナトリウム	3.0g	3.0g
シトラジン酸	1.5g	1.5g
N-エチル-N-(β- メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル -4-アミノアニリン 酸塩	11g	11g
3,6-ジチアオクタン -1,8-ジオール	1.0g	1.0g
水を加えて	1000ml	1000ml

〔漂白定着液〕

	タンク液	補充液
臭化アンモニウム	50g	—
エチレンジアミン四酢酸 第2鉄アンモニウム塩	60g	—
エチレンジアミン四酢酸 2ナトリウム塩	5g	1.0g
硝酸アンモニウム	5g	—
亜硫酸ナトリウム	12.0g	20.0g
チオ硫酸ナトリウム	240ml	400ml
水を加えて	1000ml	1000ml
pH	7.3	8.0

安定液

水	800ml
ホルマリン (37%)	5.0ml

富士ドライウエル 5.0 ml
 水を加えて 1000 ml

表 3

試料 No	第3、第4層に おけるカプラー No	残留銀量 (mg/m ²)
301 (Control)	F-1/F-2	59
302 (比較例)	A	41
303	B	39
304	C	33
305	D	36
306 (本発明)	(2)	21
307	(11)	23
308	(13)	22
309	(20)	24
310	(21)	20

上表より明らかなように本発明の試料では残留銀量は実用上許容内であることがわかる。

Solv-3 0.05

第2層 (中間層)

ゼラチン 1.0
 UV-1 0.03
 ExC-4 0.02
 ExF-1 0.004
 Solv-1 0.1
 Solv-2 0.1

第3層 (低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4モル%, 均一
 AgI型、球相当径0.5μ、球相
 当径の変動係数20%、板状粒子、
 直径/厚み比3.0) 塗布銀量 1.2

沃臭化銀乳剤 (AgI 3モル%, 均一
 AgI型、球相当径0.3μ、球相
 当径の変動係数15%、球形粒子、
 直径/厚み比1.0) 塗布銀量 0.6

ゼラチン 1.0
 ExS-1 4×10^{-4}
 ExS-2 5×10^{-5}

実施例 4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料401を作製した。

(感光層の組成)

塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀のg/m²単位で表わした量を、またカプラー、添加剤およびゼラチンについてはg/m²単位で表わした量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 0.2
 ゼラチン 1.3
 ExM-9 0.06
 UV-1 0.03
 UV-2 0.06
 UV-3 0.06
 Solv-1 0.15
 Solv-2 0.15

ExC-1 0.05
 ExC-2 0.50
 ExC-3 0.03
 ExC-4 0.12
 ExC-5 0.01

第4層 (高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 6モル%, コア
 シエル比1:1の内部高AgI型、
 球相当径0.7μ、球相当径の変
 動係数15%、板状粒子、直径/
 厚み比3.0) 塗布銀量 0.7
 ゼラチン 1.0
 ExS-1 3×10^{-4}
 ExS-2 2.3×10^{-5}
 ExC-2 0.32
 ExC-7 0.05
 ExC-4 0.05
 Solv-1 0.05
 Solv-3 0.05

第5層 (中間層)

ゼラチン	0.5
Cpd - /	0.1
Solv - /	0.05

第6層 (低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4モル%, コア シエル比 1 : 1 の表面高 AgI 型、 球相当径 0.5 μ、球相当径の変 動係数 15%、板状粒子、直径/ 厚み比 4.0) 塗布銀量			0.35
沃臭化銀乳剤 (AgI 3モル%, 均一 AgI 型、球相当径 0.3 μ、球相 当径の変動係数 25%、球形粒子、 直径/厚み比 1.0) 塗布銀量			0.20
ゼラチン	1.0		
ExS - 3	5 × 10 ⁻⁴		
ExS - 4	3 × 10 ⁻⁴		
ExS - 5	1 × 10 ⁻⁴		
ExM - 8	0.4		
ExM - 9	0.07		
ExM - 10	0.02		

ゼラチン	0.5
Cpd - /	0.05
Solv - /	0.02

第9層 (赤感層に対する重層効果のドナー層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 2モル%, コア シエル比 2 : 1 の内部高 AgI 型、 球相当径 1.0 μ、球相当径の変 動係数 15%、板状粒子、直径/ 厚み比 6.0) 塗布銀量			0.35
沃臭化銀乳剤 (AgI 2モル%, コア シエル比 1 : 1 の内部高 AgI 型、 球相当径 0.4 μ、球相当径の変 動係数 20%、板状粒子、直径/ 厚み比 6.0) 塗布銀量			0.20
ゼラチン	0.5		
ExS - 3	8 × 10 ⁻⁴		
ExY - 13	0.11		
ExM - 12	0.03		
ExM - 14	0.10		
Solv - /	0.20		

ExY - 11	0.03
Solv - /	0.3
Solv - 4	0.05

第7層 (高感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4モル%, コア シエル比 1 : 3 の内部高 AgI 型、 球相当径 0.7 μ、球相当径の変 動係数 20%、板状粒子、直径/ 厚み比 5.0) 塗布銀量			0.8
ExS - 3	5 × 10 ⁻⁴		
ExS - 4	3 × 10 ⁻⁴		
ExS - 5	1 × 10 ⁻⁴		
ExM - 8	0.1		
ExM - 9	0.02		
ExY - 11	0.03		
ExC - 2	0.03		
ExM - 14	0.01		
Solv - /	0.2		
Solv - 4	0.01		

第8層 (中間層)

第10層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	0.05
ゼラチン	0.5
Cpd - 2	0.13
Cpd - /	0.10

第11層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4.5モル%, 均一 AgI 型、球相当径 0.7 μ、 球相当径の変動係数 15%、板状 粒子、直径/厚み比 7.0) 塗布 銀量			0.3
沃臭化銀乳剤 (AgI 3モル%, 均一 AgI 型、球相当径 0.3 μ、球相 当径の変動係数 25%、板状粒子、 直径/厚み比 7.0) 塗布銀量			0.15
ゼラチン	1.6		
ExS - 6	2 × 10 ⁻⁴		
ExC - 16	0.05		
ExC - 2	0.10		
ExC - 3	0.02		

ExY-13	0.07
ExY-15	0.5
ExC-17	1.0
Solv-1	0.20

第12層(高感度青感乳剤層)

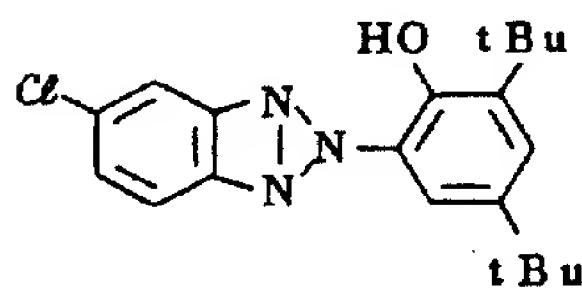
沃奥化銀乳剤(AgI 10モル%、内部
高AgI型、球相当径1.0 μ 、球
相当径の変動係数25%、多重双
晶板状粒子、直径/厚み比2.0)

塗布銀量	0.5
ゼラチン	0.5
ExS-6	1 \times 10 ⁻⁴
ExY-15	0.20
ExY-13	0.01
Solv-1	0.10

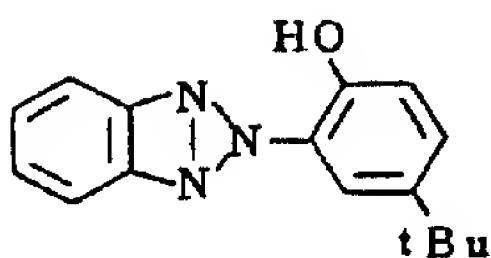
第13層(第1保護層)

ゼラチン	0.8
UV-4	0.1
UV-5	0.15
Solv-1	0.01

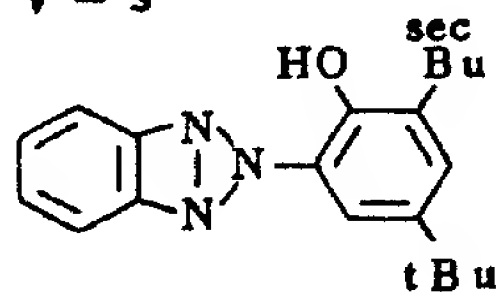
UV-1



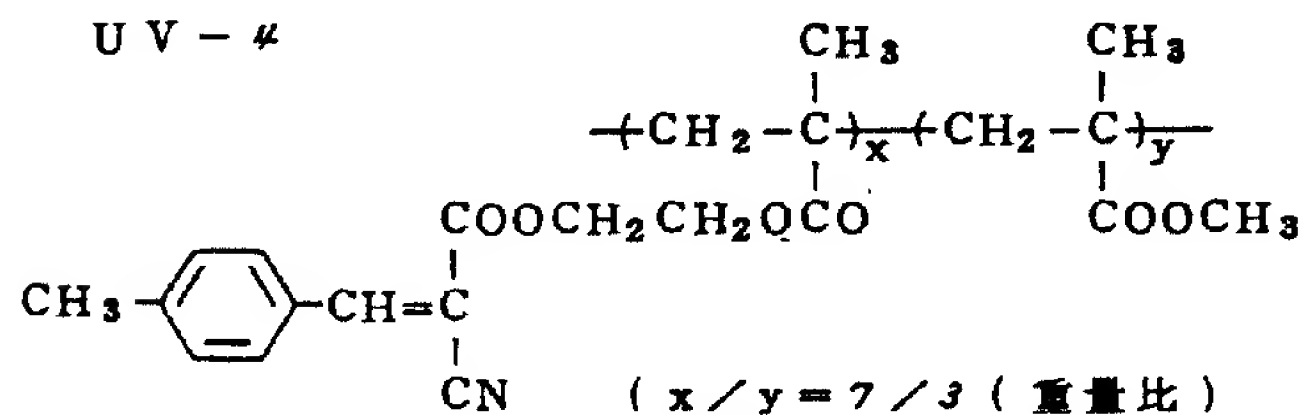
UV-2



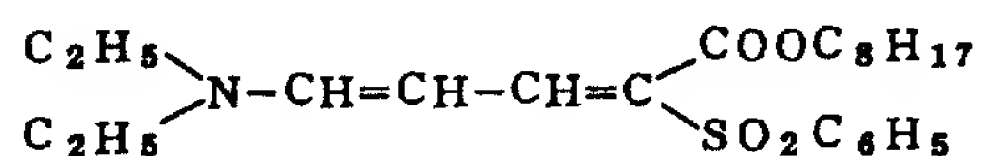
UV-3



UV-4



UV-5



Solv-2	0.01
--------	------

第14層(第2保護層)

微粒子奥化銀乳剤(AgI 2モル%、
均一AgI型、球相当径0.07

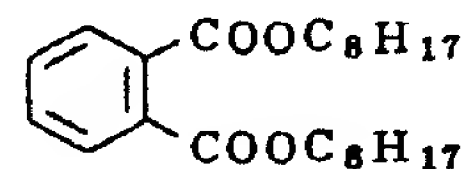
μ)	0.5
ゼラチン	0.45
ポリメチルメタクリレート粒子	
直径1.5 μ	0.2
H-1	0.4
Cpd-3	0.5
Cpd-4	0.5

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤Cpd-3(0.04g/m²)、界面活性剤Cpd-4(0.02g/m²)を塗布助剤として添加した。その他以下の化合物Cpd-5(0.5g/m²)~Cpd-6(0.5g/m²)を添加した。

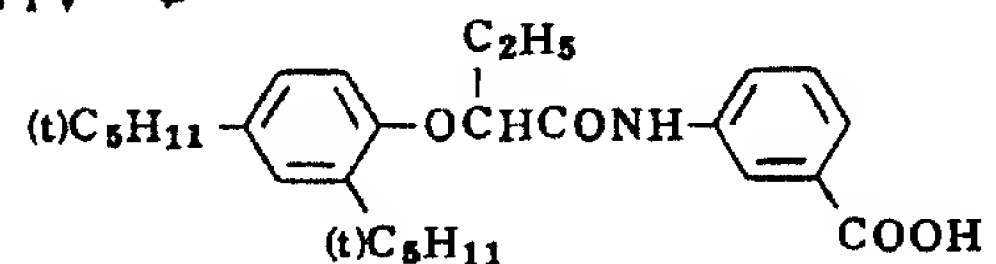
Solv-1 リン酸トリクレジル

Solv-2 フタル酸ジブチル

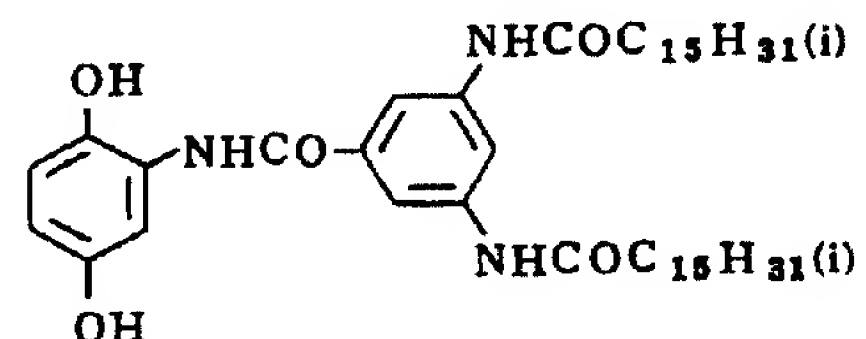
Solv-3



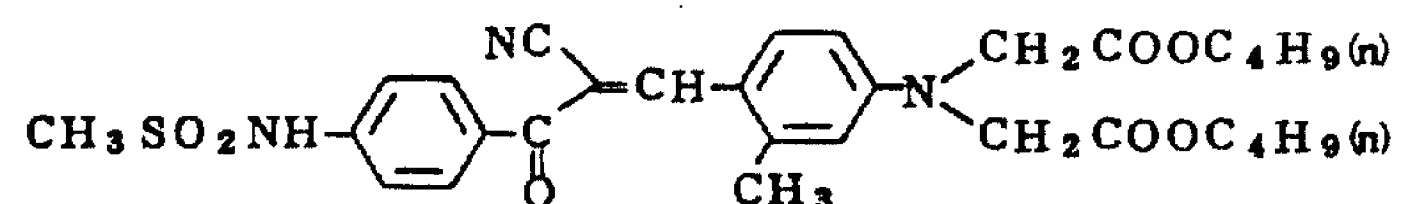
Solv-4



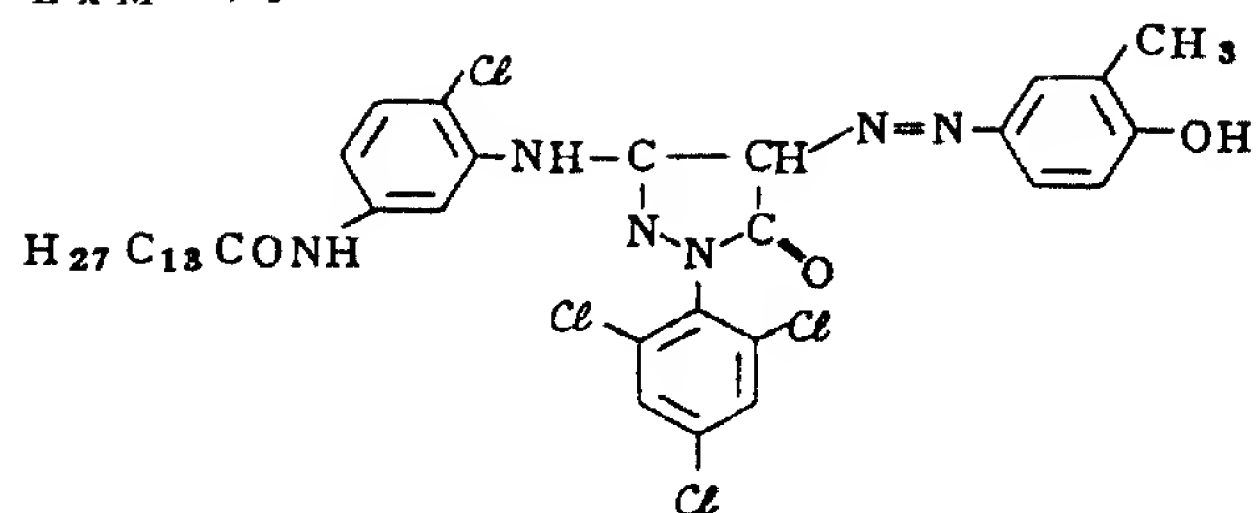
Cpd-1



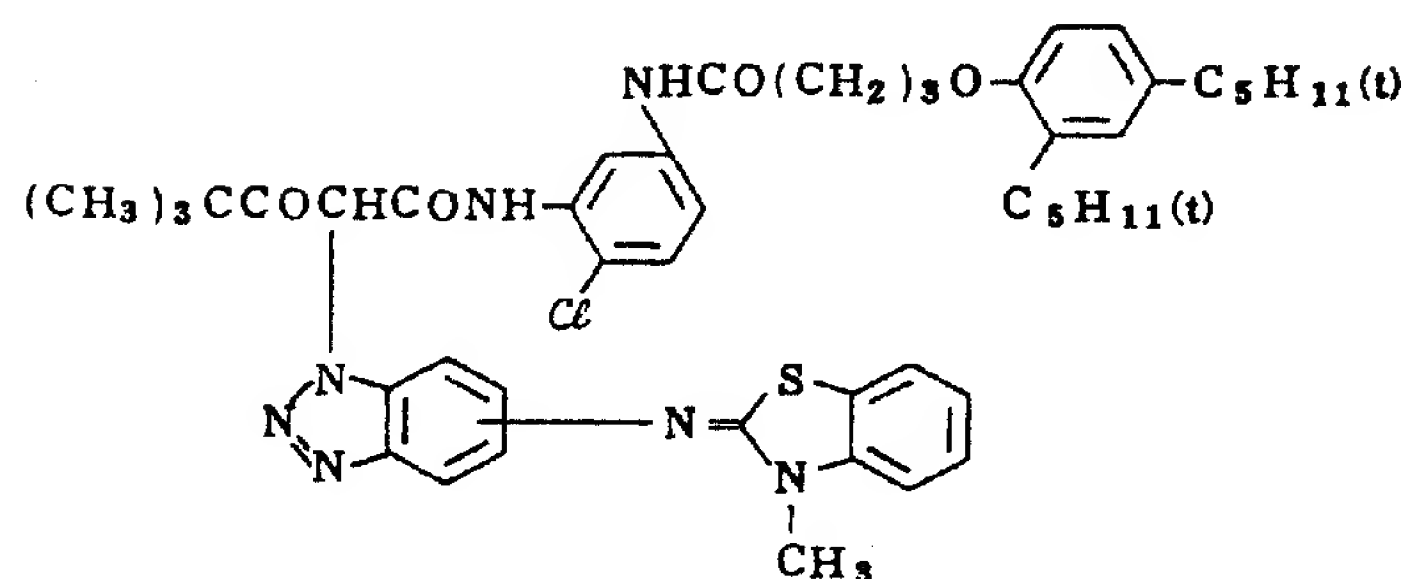
Cpd-2



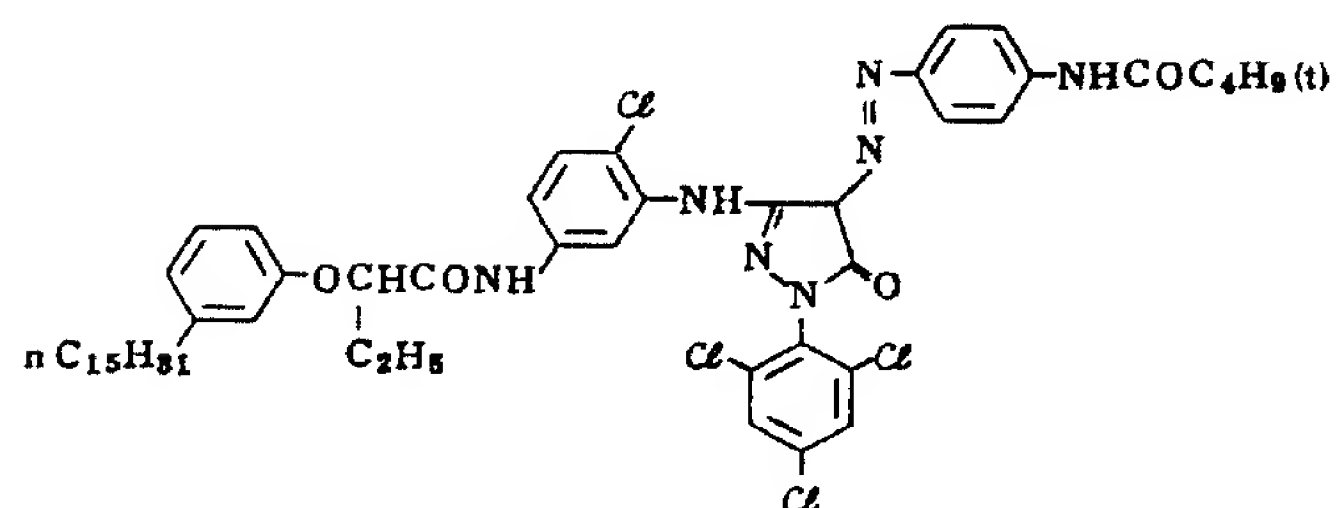
Ex M - 10



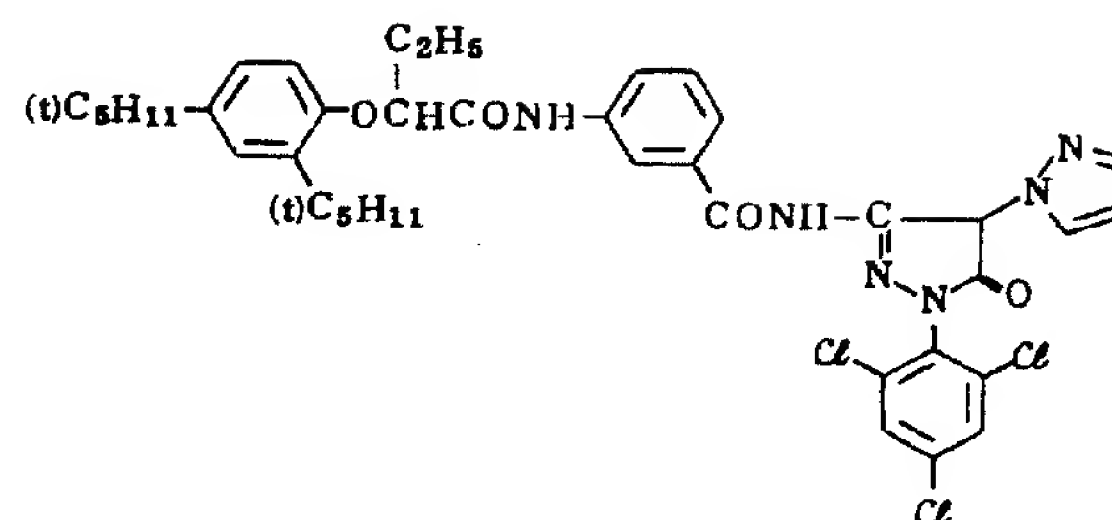
Ex Y - 11



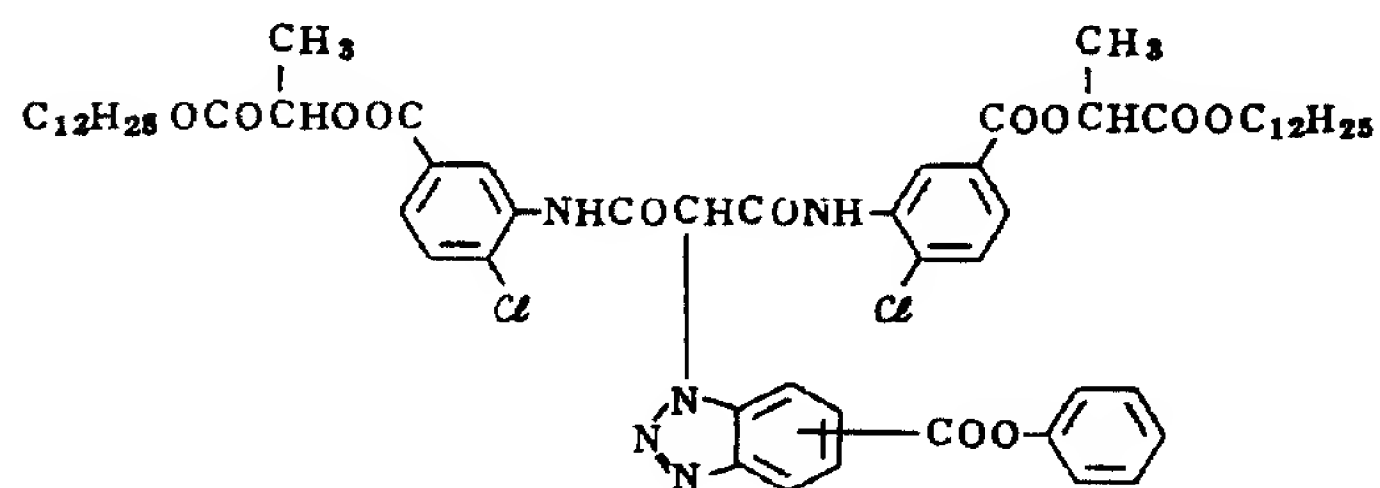
Ex M - 12



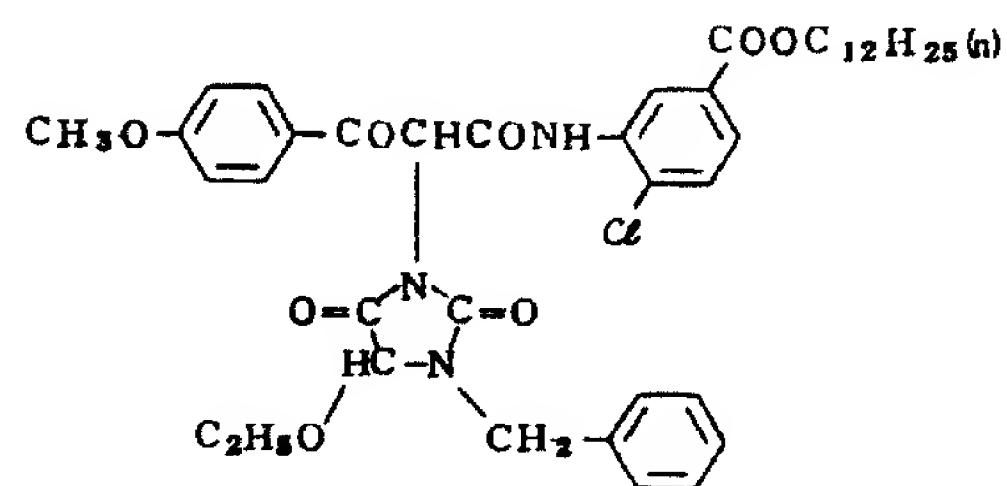
Ex M - 14



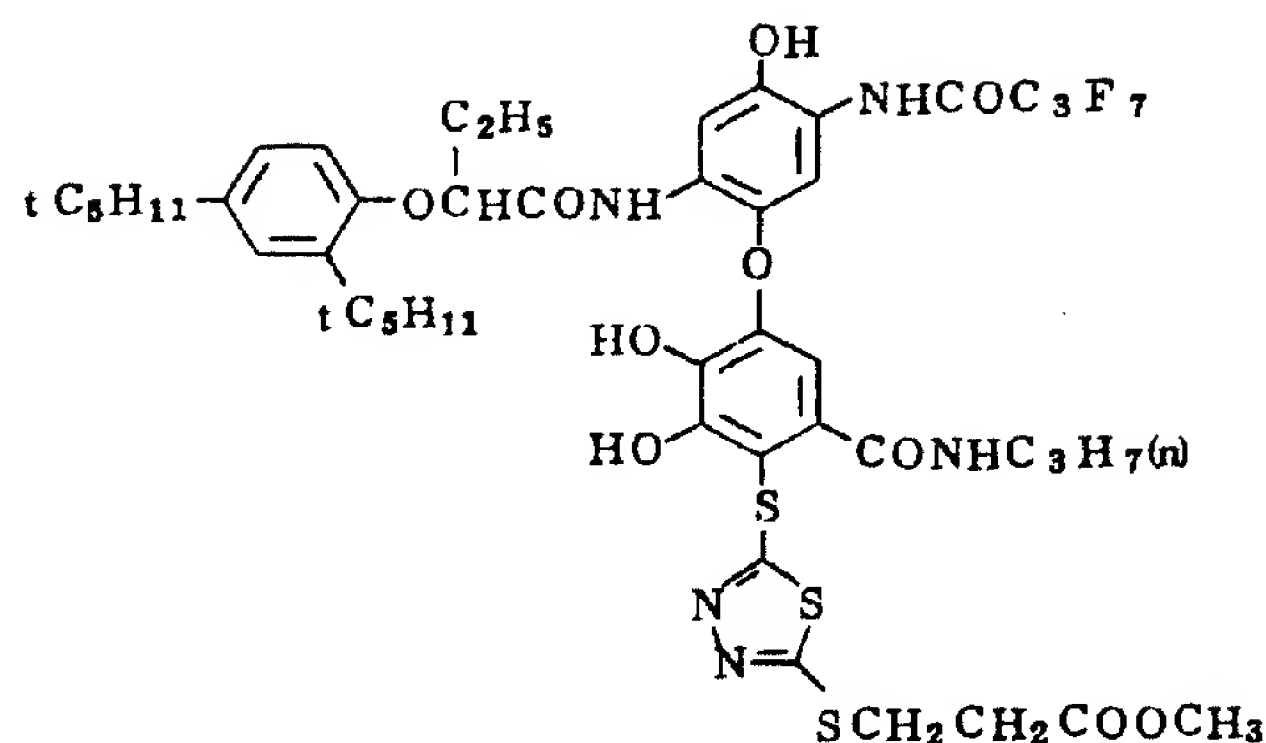
Ex Y - 13



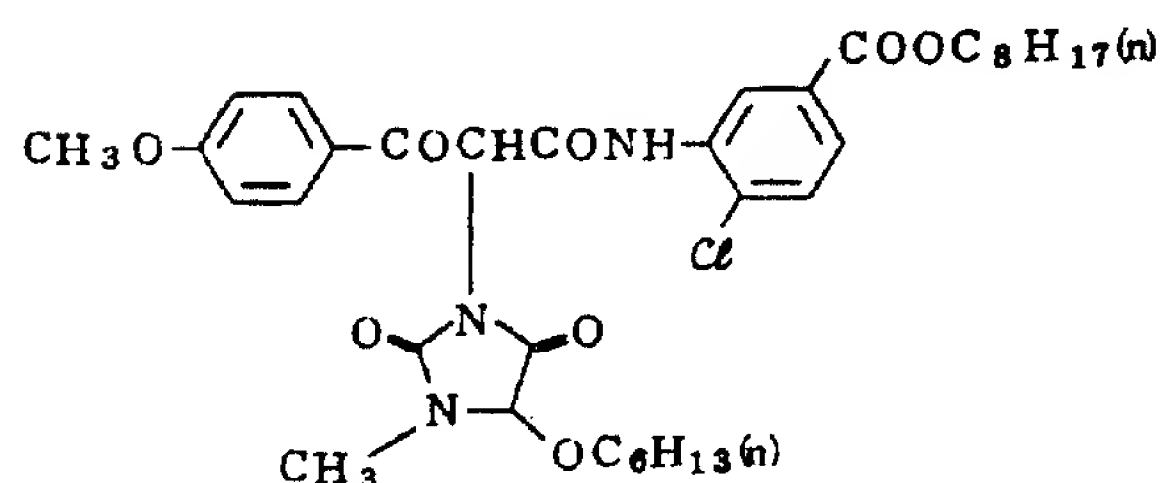
Ex Y - 15



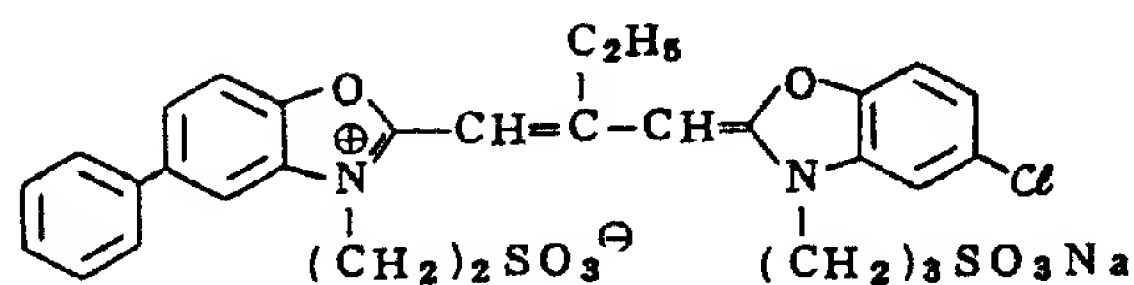
Ex C - 16



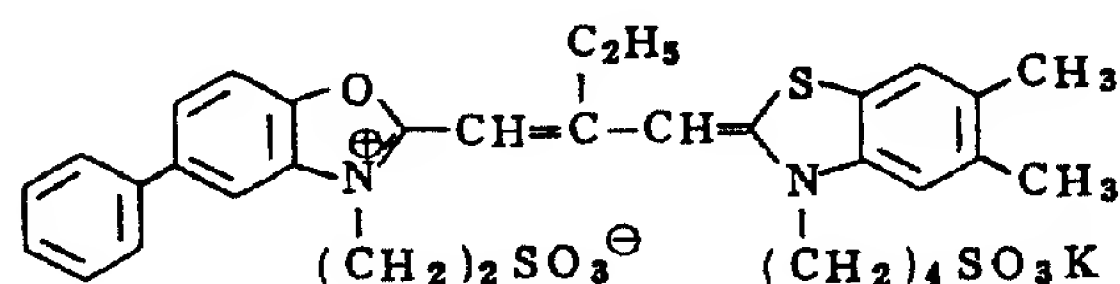
Ex Y - 17



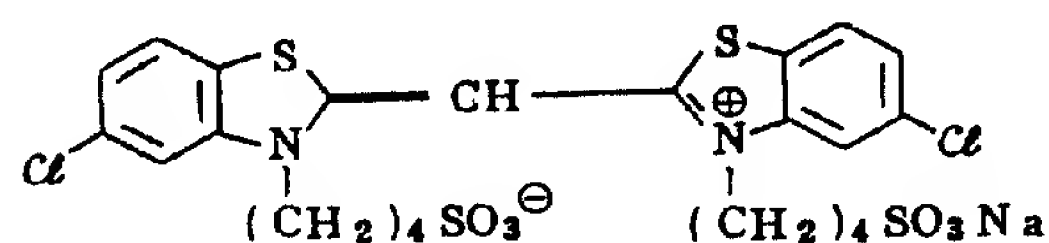
Ex S - 4



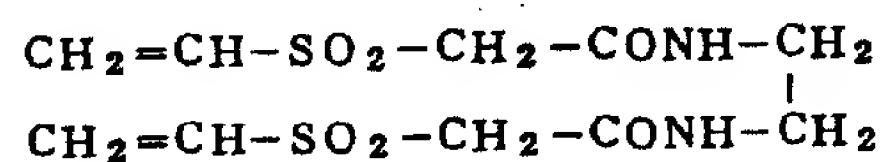
Ex S - 5



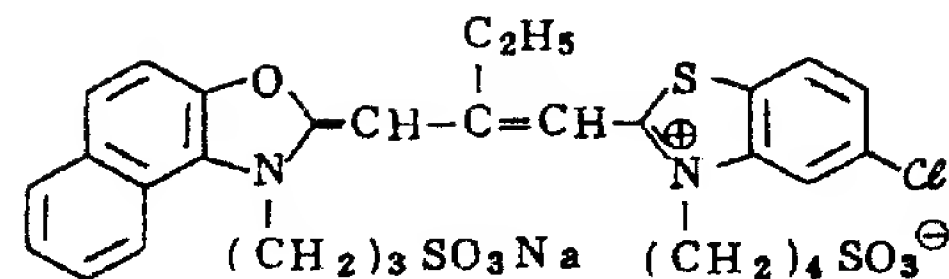
Ex S - 6



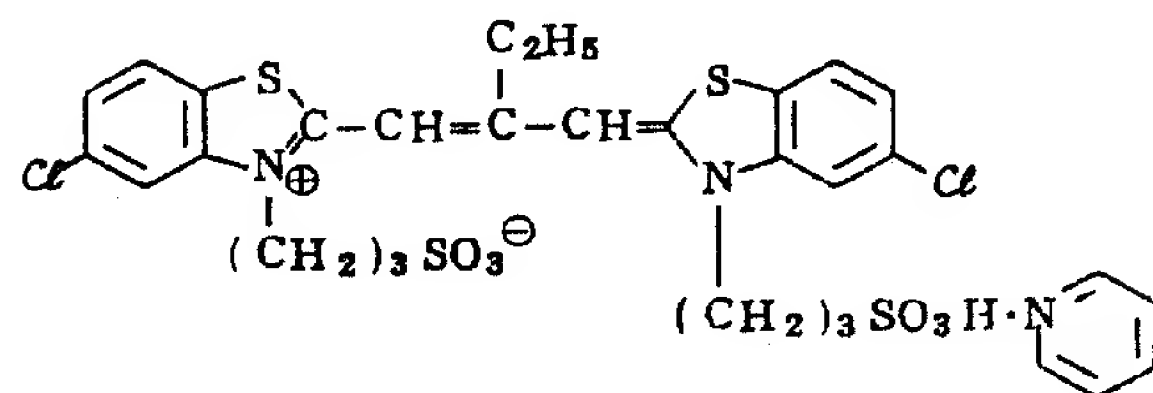
H - 1



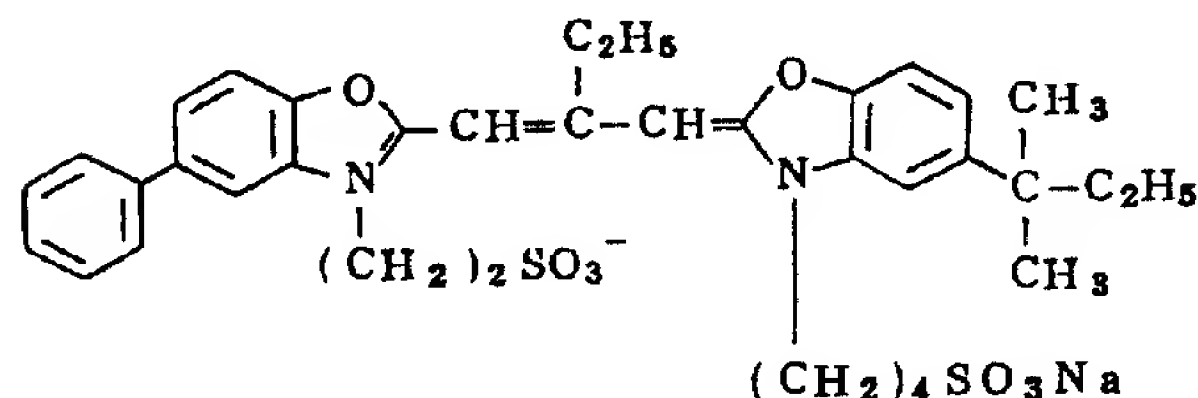
Ex S - 1



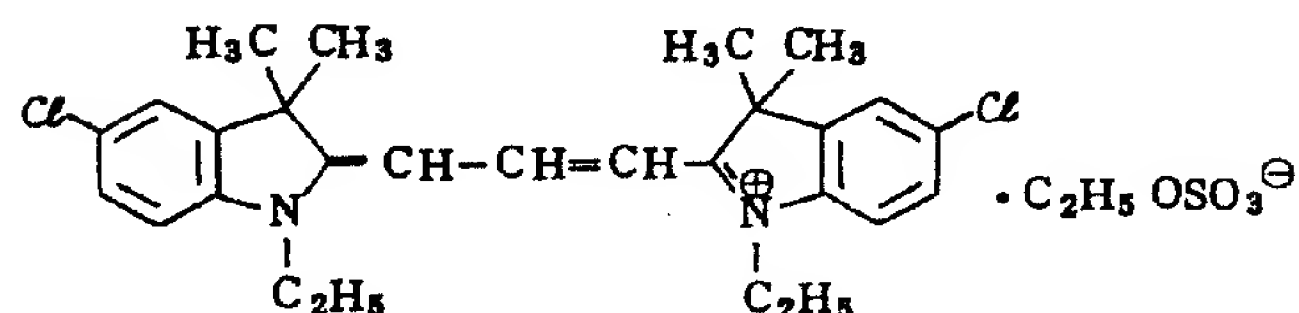
Ex S - 2



Ex S - 3



Ex F - 1



(試料402~410の作製)

試料401において第3層、第4層のカプラーEx C-2のかわりに表1に示したカプラーA、B、C、D、(2)、(11)、(13)、(20)、(21)にそれぞれ等モルおきかえた以外、試料401と同様にして作製した。

得られた試料401~410を実施例1の処理工程(Ⅲ)と同様にしてランニング処理し、残留銀量を測定した。その結果、実施例1と同様な結果を得た。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

手続補正書

昭和62年5月13日

特許庁長官 殿

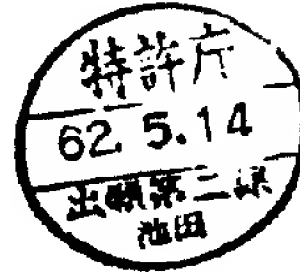
1. 事件の表示 昭和62年特願第49081号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

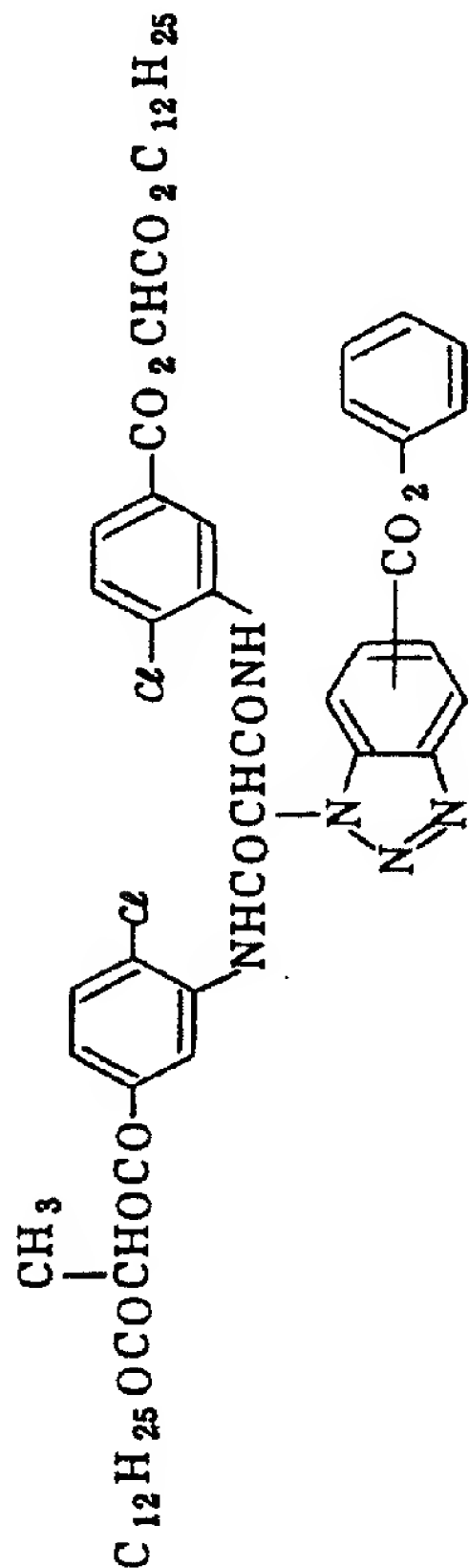
住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名称(520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537

大西 實



第1/8頁の化合物C-5の構造式を



と補正する。

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
5. 補正の内容 明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。